

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-86905

(P2002-86905A)

(43) 公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-マナト <sup>7</sup> (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-210709 (P2001-210709)

(22) 出願日 平成13年7月11日 (2001.7.11)

(31) 優先権主張番号 特願2000-208280 (P2000-208280)

(32) 優先日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 石田 忠  
千葉県袖ヶ浦市長湊580番地32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 宮田 嘉彦  
千葉県袖ヶ浦市長湊580番地32 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100076524  
弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性、表面強度、光沢に優れたインクジェット用記録シート、及び該記録シートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 シート状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有するインクジェット用記録シートであって、該カチオン性有機粒子の重量平均粒子径が1 nm～1000 nmであることを特徴とするインクジェット用記録シート。

(2)

特開2002-86905

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有するインクジェット用記録シートであって、該カチオン性有機粒子の重量平均粒子径が1～1000nmであることを特徴とするインクジェット用記録シート。

【請求項2】 前記カチオン性有機粒子が、重量平均粒子径 $D_w$ と数平均粒子径 $D_n$ の比( $D_w/D_n$ )で1.0～2.0の範囲の粒子径分布を有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 前記カチオン性有機粒子が、(メタ)アクリレート系ポリマー(アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)、スチレン-(メタ)アクリレート系ポリマー(スチレンとアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの共重合体)、MBR系ポリマー(メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体)、SBR系ポリマー(スチレン-ブタジエン共重合体)、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマー及びオレフィン系ポリマーの中から選択される1種又は2種以上の重合体又は共重合体の材料から選択される有機粒子であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項4】 前記カチオン性有機粒子が、アミノ基及び/又はアミノ基を有するカチオン性有機粒子であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項5】 前記カチオン性有機粒子が、(A)アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーと(B)その他の共重合可能なモノマーとを共重合して得られるカチオン性有機粒子であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項6】 前記(A)アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーと(B)その他の共重合可能なモノマーの総重量を基準とした場合、(A)が0.1～30重量%、(B)が70～99.9重量%であることを特徴とする請求項5記載のインクジェット用記録シート。

【請求項7】 (B)その他の共重合可能なモノマーとして、少なくともスチレン及び(メタ)アクリレート系

用記録シート。

【請求項10】 前記カチオン性有機粒子が、(C)アミノ基を含有する開始剤により、少なくともスチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルから選ばれる1種又は2種以上を含むモノマーを重合して得られる重合体又は共重合体のカチオン性有機粒子であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項11】 前記カチオン性有機粒子が、(C)アミノ基を含有する開始剤により、少なくともスチレンを含むモノマーを重合して得られる重合体又は共重合体のカチオン性有機粒子であることを特徴とする請求項10に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項12】 前記カチオン性有機粒子が、カチオン性の分散剤を使用して得られるカチオン性有機粒子であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項13】 前記カチオン性有機粒子のガラス転移温度が、40℃以上であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項14】 前記カチオン性有機粒子の重量平均分子量が、60000以上であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項15】 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、記録面表面の最外層にあることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項16】 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、該カチオン性有機粒子を固形分換算で30～100重量%含むことを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項17】 前記カチオン性有機粒子を含有する層が無機粒子を含有し、かつ、カチオン性有機粒子100重量部に対して無機粒子を1～300重量部含有することを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

【請求項18】 前記カチオン性有機粒子を含有する層中に、無機粒子が含有されていないことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のインクジェット用記録

(3)

特開2002-86905

3

ット用記録シートであって、該カチオン性有機粒子が、  
 (a) ジメチルアミノ基含有(メタ)アクリレート4級塩の、1～20重量%と(b) スチレン、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートから選ばれる1種又は2種以上のモノマー80～99.9重量%を共重合して得られるガラス転移温度が70～110℃、重量平均粒子径が50～300nmのカチオン性有機粒子であり、カチオン性有機粒子を含有する層が、キャストコーティング法により光沢付与されていることを特徴とするインクジェット用記録シート。

【請求項22】 キャストコーティング法によりカチオン性有機粒子を含有する層を塗工して得られるインクジェット用記録シートの製造方法であって、シート状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物を塗工し、次いで鏡面ロールを該塗工組成物の塗工面に圧接させることを特徴とする請求項1～21のいずれかに記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【請求項23】 カレンダー処理により光沢を有するインクジェット用記録シートの製造方法であって、シート状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物を塗工し、カレンダー装置を用いて塗工層表面を平滑にさせることを特徴とする請求項1～21のいずれかに記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに適用されるインクジェット用記録シート及び該記録シートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙等の記録シートに付着させ、画像・文字等の記録を行うものである。該記録方式は、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像及び定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途において急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、解像度及び色再現範囲の拡大により、製版方式による多

4

っており、高インク受容容量の確保や発色性の良好な塗工層の塗工が不可欠となっている。加えて、光沢、剛直、色相等の外観も銀塩写真や印刷用紙に類似することが要望され、従来からある上質紙や塗工紙のインクジェット記録シートではこれらの要望に応えられなくなっている。

【0004】 インク吐出量の増大に伴い、インク吸収性がインクジェット記録シートに要求される重要な特性となり、該吸収を確保するために、空隙量の大きな塗工層を設ける必要がある。そこで該塗工層の塗工組成物として、多量の無機粒子とその無機粒子を結着させるために少量のバインダーを適用してきた。バインダーが少量であるために無機粒子間に空隙が形成され、インク吸収性が確保できるものである。

【0005】 また、一般的に、インクジェット記録方法のインク液は、水を主成分とした溶媒の中にアニオン性の水溶性染料を溶解させているため、インク吸収性を重視した設計、例えば、無機粒子を多量に使用し空隙を増すことによって、インク吸収性を向上させた場合、染料が記録シート内部へ深く浸透し、発色濃度が低下するといった問題が生じる。発色濃度を向上させるためには、インク中の染料を可能な限り記録シート表面に固定化させる必要がある。また耐水性の向上、つまりは記録シートが水と接触したときに染料が脱離しないようにするためにも、染料を記録シート表面に固定化させる必要がある。この問題を解決するために、塗工層にカチオン性ポリマーを含有させ、アニオン性染料を固定化させる方法が提案されているが、カチオン性ポリマー量を増やすと、無機粒子含有量が減少するため、インク吸収性の確保が難しくなるという問題がある。

【0006】 さらに、近年、インクジェット記録方式の技術進歩により、鮮明な画像と優れた印字品質を得ることが可能となり、写真に匹敵する様な画質を得ることが可能となってきた。ただし写真と比較して、耐光性、つまり長期に保存された場合での印刷画像の退色や、耐黄変性、つまり長期に保存された場合での記録シート表面の黄変、および光沢に問題がある。

【0007】 一般的に無機粒子としてはシリカ、アルミナが好ましく使用されているが、該無機粒子の表面活性が高いために、耐光性や耐黄変性を著しく低下させると

(4)

特開2002-86905

5

キャストコーティング法と称される方法によってインクジェット記録シートを製造することも提案されているが、これらの方法でも、近年のインク吐出量の多いインクジェットプリンターやプロッターには、相反する特性であるインク吸収性と光沢を両立させることは難しい。インク吸収性を重視した設計、例えば、無機粒子を多量に使用し空隙を増すことによって、インク吸収性を向上させた場合、高光沢が得難くなるし、また表面強度が低下するという問題がある。また光沢を重視した設計、例えば無機粒子の使用量を減少させた場合、高光沢は得られるが、空隙が減少しインク吸収性の確保が難しくなるという問題がある。光沢を付与する処理方法としては、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等のカレンダー装置を用い、圧力や温度をかけたロール間に運送することで塗層表面を平滑化する方法が一般的である。しかしながら、インクジェット記録シートに光沢を付与する目的で、高線圧下でカレンダー処理を行うと、光沢は向上するが、塗層の空隙が減少し、インクの吸収が遅くなり、また、吸収容量の不足からインクのおくれが発生してしまう問題がある。このことから、カレンダー処理は、許容されるインク吸収容量の範囲内で条件を選択せざるを得ず、現行技術でインク吸収と光沢を得ることは難しいのが現状である。

【0009】以上のことから、現行技術の対応では、インク吸収性・発色濃度・耐水性・耐光性・耐黄変性・光沢・表面強度に優れたインクジェット記録シートを得ることは難しいのが現状である。

【0010】ここで、現行技術の例を挙げると、以下の様である。例えば、特開平11-11011号には、アルミナを主成分とするカチオン性コロイド粒子とカチオン性ラテックスからなる塗工組成物を、該ラテックスのガラス転移温度より高い温度でキャストコーティングされた、インクジェット記録シートが開示されている。アルミナを主成分とするカチオン性コロイド粒子とラテックスの配合量は、カチオン性コロイド粒子100重量部に対して、2～70重量部が好ましく、最も好ましくは3～30重量部である。該カチオン性ラテックスは無機粒子であるアルミナのバインダーとして作用しており、また、ラテックスの詳細なる規定は明確でないが、カチオン基を用いてカチオン化したもの、カチオン性界面活

5

【0012】また、特公平7-53469号には、支持体上に顔料とバインダー樹脂からなる被覆層を有したインクジェット用記録シートで、該バインダーが(a)脂肪酸ビニルエステルを含む成分と、(b)0.05～0.4モル%のエチレン性不飽和基と第3アミノ基又は第4級アンモニウム基を有するカチオン性モノマーからなるカチオン性共重合体であるインクジェット用記録シートが開示されている。顔料としては微粒子シリカ等であり、被覆層中のカチオン性共重合体の含有量が5～50重量%であることが好ましいものである。

【0013】このように、従来から無機微粒子と有機ポリマーのバインダーを用いた記録シートは開示されているが、本願発明のように特定の粒子径を有する有機微粒子を用いたものは知られていない。

【0014】特開平11-123867号には、白色顔料層にカチオン性アクリル樹脂エマルジョンが含まれているインクジェット記録シートが開示されている。白色顔料はクレー・炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機粒子、又はポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレート等の有機粒子であり、白色顔料層内に混合されるカチオン性アクリル樹脂エマルジョンの比率は、白色顔料100重量部に対して乾燥重量固形分で100～5重量部、最も好ましくは50～30重量部である。このカチオン性アクリル樹脂エマルジョンは白色顔料のバインダーとして作用しているものである。また、有機粒子の好ましい粒子径についての記載はない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題を解決するために、インク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性、表面強度に優れたインクジェット用記録シートを提供すること、及び該記録シートの製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、シート状支持体上の少なくとも1層以上に、特定の粒子径を有するカチオン性有機粒子を含有した層を設けたインクジェット用記録シートが、インク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性、表面強度に優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

(5)

特開2002-86905

7

[1] 記載のインクジェット用記録シート。

[0018] [3] 前記カチオン性有機粒子が、(メタ)アクリレート系ポリマー(アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)、スチレン-(メタ)アクリレート系ポリマー(スチレンとアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの共重合体)、MBR系ポリマー(メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体)、SBR系ポリマー(スチレン-ブタジエン共重合体)、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマー及びオレフィン系ポリマーの中から選択される1種又は2種以上の重合体又は共重合体の材料から選択される有機粒子であることを特徴とする[1]~[2]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[4] 前記カチオン性有機粒子が、アミノ基及び/又はアミノ基を有するカチオン性有機粒子であることを特徴とする[1]~[3]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[0019] [5] 前記カチオン性有機粒子が、  
(A) アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーと  
(B) その他の共重合可能なモノマーとを共重合して得られるカチオン性有機粒子であることを特徴とする[1]~[4]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[6] 前記(A)アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーと(B)その他の共重合可能なモノマーの総重量を基準とした場合、(A)が0.1~30重量%、

(B)が70~99.9重量%であることを特徴とする

[5] 記載のインクジェット用記録シート。

[7] (B)その他の共重合可能なモノマーとして、少なくともスチレン及び(メタ)アクリレート系モノマーから選ばれる1種又は2種以上のモノマーが含まれていることを特徴とする[5]~[6]のいずれかに記載のインクジェット記録シート。

[8] (B)その他の共重合可能なモノマーとして、少なくともスチレンが含まれていることを特徴とする

[7]に記載のインクジェット用記録シート。

[0020] [9] 前記カチオン性有機粒子が、

(C) アミノ基を含有する開始剤により重合されて得

8

[11] 前記カチオン性有機粒子が、(C)アミノ基を含有する開始剤により、少なくともスチレンを含むモノマーを重合して得られる重合体又は共重合体のカチオン性有機粒子であることを特徴とする[10]に記載のインクジェット用記録シート。

[0021] [12] 前記カチオン性有機粒子が、カチオン性の分散剤を使用して得られるカチオン性有機粒子であることを特徴とする[1]~[11]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[13] 前記カチオン性有機粒子のガラス転移温度が、40℃以上であることを特徴とする[1]~[12]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[14] 前記カチオン性有機粒子の重量平均分子量が、60000以上であることを特徴とする[1]~[13]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[0022] [15] 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、記録面表面の最外層にあることを特徴とする[1]~[14]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[16] 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、該カチオン性有機粒子を固形分換算で30~100重量%含むことを特徴とする[1]~[15]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[17] 前記カチオン性有機粒子を含有する層が無機粒子を含有し、かつ、カチオン性有機粒子100重量部に対して無機粒子を1~300重量部含有することを特徴とする[1]~[16]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[18] 前記カチオン性有機粒子を含有する層中に、無機粒子が含有されていないことを特徴とする[1]~[16]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[19] シート状支持体が、紙又はプラスチックシートであることを特徴とする[1]~[18]のいずれかに記載のインクジェット用記録シート。

[20] カチオン性有機粒子を含有する層が、カレンダー処理法又はキャストコーティング法により光沢付与されていることを特徴とする[1]~[19]記載のインクジェット用記録シート。

(5)

特開2002-86905

9

10

オン性有機粒子を含有する層が、キャストコーティング法により光沢付与されていることを特徴とするインクジェット用記録シート。

【0024】【22】キャストコーティング法によりカチオン性有機粒子を含有する層を塗工して得られるインクジェット用記録シートの製造方法であって、シート状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物を塗工し、次いで鏡面ロールを該塗工組成物の塗工面に圧接させることを特徴とする【1】～【21】のいずれかに記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【23】カレンダー処理により光沢を有するインクジェット用記録シートの製造方法であって、シート状支持体上にカチオン性有機粒子を含有する塗工組成物を塗工し、カレンダー装置を用いて塗工層表面を平滑にさせることを特徴とする【1】～【20】のいずれかに記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット用記録シートとは、シート状支持体上に特定の粒子径を有するカチオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有する記録シートである。

【0026】以下、詳細に説明する。

【粒子径】本発明における粒子径とは、電子顕微鏡による観察、あるいは光散乱法により測定することができる。例えば光散乱法では、レーザー粒度解析システムLPA-3000/3100（大塚電子株式会社）、レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2000A（島津製作所）等で測定することができる。

【0027】本発明におけるカチオン性有機粒子の重量平均粒子径は、1～1000nmであり、好ましくは50～500nm、より好ましくは50～400nm、最も好ましくは50～300nmである。重量平均粒子径が1nm未満では、粒子間空隙が不足してインク吸収性が不十分となり、乾燥性や画質が低下するという問題がある。また重量平均粒子径が大きくなると、カチオン性有機粒子を含有する層の透明性が低下して、層中あるいは層下における染料の視認性が低下し、発色濃度が低下するという問題があり、重量平均粒子径が1000nmを越える場合には実使用に耐えられない。

【0028】また、粒子径分布もインク吸収性に影響を

し、インク吸収性が不十分となる場合がある。

【0029】【カチオン性有機粒子】本発明におけるカチオン性有機粒子は、カチオン性を示すポリマー（重合体又は共重合体）の粒子であり、ポリマー製造時においてカチオン性官能基を有するモノマーを重合又は共重合させる方法、カチオン性官能基をポリマーに付与するような重合開始剤を用いて重合又は共重合させる方法、重合時にカチオン性の分散剤を共存させて重合又は共重合させ、混合によってポリマーをカチオン性にする方法などによって製造することができる。これらの中では、前2者の方法によって得られるポリマー粒子を使用することが好ましい。

【0030】カチオン性有機粒子の好ましい例としては、アミノ基及び／又はアミジノ基のようなカチオン性官能基を有する水不溶性のポリマー粒子であり、例えば（メタ）アクリレート系ポリマー（アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体）、スチレン（メタ）アクリレート系ポリマー（スチレンと、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの共重合体）、MBR系ポリマー（メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体）、SBR系ポリマー（スチレン－ブタジエン共重合体）、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー（エチレン－酢酸ビニル共重合体）、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマー及びオレフィン系ポリマーの中から選択される重合体又は共重合体に上記のような方法で前記カチオン性官能基を付与したものを挙げることができる。これらの中では、（メタ）アクリレート系ポリマー又はスチレン（メタ）アクリレート系ポリマーは、長期にわたる記録シートの耐黄変性に優れるという特徴から、とくに好ましい。

【0031】カチオン性有機粒子のさらに好適な例としては、

- ・（A）アミノ基含有（メタ）アクリル系モノマーと
- ・（B）その他の共重合可能なモノマーとを共重合して得られる共重合体からなるカチオン性有機粒子、
- ・とりわけ（C）アミジノ基を含有する開始剤により重合される上記共重合体のカチオン性有機粒子、
- ・（C）アミジノ基を含有する開始剤により、少なくともスチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリ

(7)

特開2002-86905

11

ノ基含有（メタ）アクリレート系モノマーやアミノ基含有アクリルアミド系モノマー及びアミノ基含有メタクリルアミド系モノマーなどのアミノ基含有（メタ）アクリルアミド系モノマーを例示することができる。これらアミノ基含有（メタ）アクリル系モノマーは、N-アルキル置換体やN、N-ジアルキル置換体などであってもよく、またハロゲン化炭化水素で4級塩化されたものであってもよい。一般にはN、N-ジアルキル置換体又は4級塩化されたN、N-ジアルキル置換体の使用がとくに好ましい。これらは1種又は2種以上混合して使用する

【0034】アミノ基含有（メタ）アクリレート系モノマーとして具体的には、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどのジメチルアミノ基含有（メタ）アクリレートやN、N-ジ-tert-ブチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジ-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレートやアミノアルキルメタクリレート類及びハロゲンが塩素、臭素、ヨウ素等であるハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等のハロゲン化炭化水素でこれらが4級塩化されたモノマーを挙げることができる。特に耐光性に優れたものとするためには、ジメチルアミノ基含有（メタ）アクリレートの4級塩化物が好ましい。

【0035】またアミノ基含有（メタ）アクリルアミド系モノマーの具体例としては、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド等のN-アミノアルキルアクリルアミドやN-アミノアルキルメタクリルアミド類及びハロゲンが塩素、臭素、ヨウ素等であるハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等のハロゲン化炭化水素でこれらが4級塩化されたモノマーを挙げることができる。

【0036】(A)アミノ基含有（メタ）アクリル系モノマーと共重合させることができる上記(B)その他の共重合可能なモノマーは (A)以外の不飽和モノマー

12

の他アルキル基が炭素原子数1乃至12であるアルキルアクリレート等の非置換のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、その他アルキル基が炭素原子数1乃至12であるアルキルメタクリレート等の非置換のメタクリル酸エステル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基含有アクリレート又はメタクリレート類、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートのようなその他極性基で置換の（メタ）アクリレート、

【0037】アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸等の不飽和カルボン酸類；スチレン、2-メチルスチレン、i-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、シアセトンアクリルアミドやマレイン酸アミド等のアミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド、クロロブレン、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、クロロブレン、ビニルピロリドン、

(8)

特開2002-86905

13

アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、アリルメタアクリレート、ジシクロペンチニルアクリレート、ジシクロペンチニルオキシエチルアクリレートなどの多不飽和

(メタ)アクリレート、イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、アリルメルカプタン等、  
【0039】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0040】(B)として、より好ましくは、メチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、スチレンである。特に(B)として少なくともスチレンを含んだものは、粒子間の空隙率が高まりインク吸収性に優れたものとなるため、より好ましい。

【0041】また、染料に対して強い相互作用を及ぼす官能基、例えば水素結合能を有する官能基を有するモノマーが、耐光性に優れるため好ましく用いられ、例えば、不飽和カルボン酸類、水酸基含有ビニル化合物類、芳香族ビニル類、不飽和アミド類等が挙げられる。さらに、耐黄変性に優れるものとして、不飽和カルボン酸類、水酸基含有ビニル化合物類がより好ましい。

【0042】(A)アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーと(B)その他の共重合可能なモノマーの構成比は、総量基準とした場合、(A)が0.1~30

14

【0043】他の好ましいカチオン性有機粒子の例として、(C)アミノ基を含有する開始剤により重合して得られる重合体又は共重合体のカチオン性有機粒子を挙げることができる。ここに(C)アミノ基を含有した開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-{N-(4-クロロフェニル)アミノ}プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-{N-(4-ヒドロキシフェニル)アミノ}プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-アリルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-{N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ}プロパン]二塩酸塩、等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。(C)としてより好ましくは、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩である。また(C)を使用して重合する場合の(C)の量は、重合体又は共重合体を構成する全モノマー量を基準として0.01~20重量%、より好ましくは0.3~10重量%である。また(C)を開始剤として重合した重合体又は共重合体を構成するモノマーとしては、前記(A)、(B)が好ましく用いられ、インク吸収性をさらに向上させるためには(B)のみで構成される重合体又は共重合体がより好ましい。さらに(B)としてより好ましいものの具体例は、前記(B)の具体例で記述したより好ましいものと同様である。

【0044】[カチオン性有機粒子の分子量]本発明のカチオン性有機粒子の重量平均分子量としては、60000以上が好ましく、より好ましくは100000~1000000である。重量平均分子量が60000未満では、カチオン性有機粒子の変形が起こりやすく粒子間空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

【0045】[カチオン性有機粒子のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)]本発明のカチオン性有機粒子は、ガラス転移温度が40℃以上のものが好ましく、より好ましくは60~200℃、一層好ましくは70~130℃、例えば70~110℃のものである。ガラス転移温度が40℃未満では、カチオン性有機粒子の変形が大きくなり微細



15

とができる。例えば乳化重合法では、分散剤と開始剤の存在下で、各種モノマーを一括で仕込み重合する方法、モノマーを連続的に供給しながら重合する方法がある。その際の重合温度としては通常30～90℃で行われ、一般的にエマルジョンと呼ばれる實質的に有微粒子の水分散体が得られる。

【0047】ここで好ましく使用される分散剤としては、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性水溶性ポリマー、ノニオン性水溶性ポリマーなどが挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。以下、これらについて詳しく説明する。

【0048】カチオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、アルキルアミングアニジンポリオキシエタノール、アルキルピコリニウムクロライド等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0049】ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、*tert*-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0050】カチオン系水溶性ポリマーとしては、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、カチオン化ポリメタクリルアミド、ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、アクリルアミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリン-ジアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアミン又はその塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウ

(9)

特開2002-86905

16

【0051】ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート又はその4級塩の重合体としては、例えば、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N、N-イソブチルアミノエチルアクリレート、N、N-イソブチルアミノエチルメタクリレート、N、N-モノメチルアミノエチルアクリレート、N、N-モノメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレート又はアミノアルキルメタクリレート類、ハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等のハロゲン化炭化水素によるこれらの4級塩などから選ばれるモノマーの単独重合体又は共重合体を挙げることができる。

【0052】またモノアルキル又はジアルキル置換の(メタ)アクリルアミド又はその4級塩の重合体としては、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド等のN-アミノアルキルアクリルアミド又はN-アミノアルキルメタクリルアミド類、ハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等のハロゲン化炭化水素によるこれらの4級塩などから選ばれるモノマーの単独重合体又は共重合体を挙げることができる。

【0053】ノニオン系水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール又はその誘導体；酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；ポリビニルピロリドン又は酢酸ビニルを共重合させたポリビニルピロリドン等のポリビニルピロリドン誘導体；その誘導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリルアミド又はその誘導体；ポリメタクリルアミド又はその誘導体；ゼラチン、カゼイン等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0054】分散剤の使用量は特に制限されないが、通常、重合又は共重合させるモノマーの全量を基準とし、

15

20

30

40

(10)

特開2002-86905

17

18

一オキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニ  
トリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)  
二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-フェニルア  
ミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-  
(N-(4-クロロフェニル)アミジノ)プロパン]  
二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-(4-ヒド  
ロキシフェニル)アミジノ)プロパン]二塩酸塩、2,  
2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)プロパ  
ン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-アリル  
アミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス  
[2-(N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ)プロ  
パン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N  
-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキ  
シエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス  
[2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチ  
ル)エチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス  
[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオ  
ンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)、  
二水和物、等のアゾ化合物；あるいはこれらと鉄イオン  
等の金属イオン及びナトリウムスルホキシレート、ホル  
ムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、亜硫酸水素ナトリウ  
ム、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤との  
組み合わせによるレドックス開始剤等が挙げられ、これ  
らの1種、又は2種以上を選択することができる。一般  
的な開始剤の使用量は、共重合させるモノマーの全重量  
を基準として0.01~20重量%である。

【0056】また、必要に応じて1-ドデシルメルカプ  
タン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、  
アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸及びこれ  
等のソーダ塩等のアリル化合物などを分子量調節剤とし  
て使用することも可能である。

【0057】さらに、必要に応じてpH調整剤として、  
硫酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ  
ム、硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウ  
ム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウ  
ム、アンモニア、トリエタノールアミン、ジエタノール  
アミン、モノエタノールアミン等を使用することも可能  
である。特に、水中でカチオン性を有する金属塩やアミ  
ン類を使用することが、記録シートの耐水性、耐光性を  
向上させるという点で好ましく使用される。

るバインダーが必須であるが、バインダーは粒子間空隙  
を埋めて空隙率を低下させ、インク吸収性を悪化させる  
ことになる。これに対し、本発明の有機粒子は無機粒子  
と異なり、粒子同士がわずかに一部融着して粒子間空隙  
と表面強度を両立することができるため、有機粒子の  
み、つまりはカチオン性有機粒子を含有する層における  
カチオン性有機粒子の含有量が100重量%であって  
も、優れたインク吸収性と表面強度を維持でき、さらに  
表面強度を向上させる場合においても低バインダー量で  
効果が発現するなど、無機粒子と大きく異なる特徴を有  
する。また、本発明における有機粒子を使用して、光沢  
を付与した記録シートを得る場合には、表面に存在する  
有機粒子が一部変形して表面の平滑性が向上するため、  
従来から一般に行われているインク吸収層上に光沢付与  
層を塗工するような多層構造を形成させずとも、単層あ  
るいは現状より少ない層構造でインク吸収性と光沢を両  
立することもできるため、生産性向上という点において  
も優れた特徴を有している。

【0060】【その他添加剤】さらに、表面強度や光沢  
を向上させる目的で、本発明のカチオン性有機粒子を含  
有する層に、バインダー機能を有するポリマーを含有さ  
せてもよい。バインダー機能を有するポリマーとして  
は、例えば、水溶性ポリマーや、水不溶性ポリマーの水  
分散体などが挙げられる。以下に詳しく述べる。

【0061】水溶性ポリマーとしては、例えば、カチオ  
ン系水溶性ポリマーである、カチオン化ポリビニルアル  
コール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミ  
ド、カチオン化ポリメタクリルアミド、ポリアミドポリ  
ウレア、ポリエチレンイミン、アリルアミン又はその塩  
の共重合体、エピクロロヒドリン-ジアルキルアミン付  
加重合体、ジアリルアルキルアミン又はその塩の重合  
体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩の重合体、ジア  
リルアミン又はその塩と二酸化イオウ共重合体、ジリル  
ジアルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体、ジ  
アリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又は  
その塩もしくは誘導体との共重合体、ジアルキルアミノ  
エチル(メタ)アクリレート4級塩の重合体、ジアリル  
ジアルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、  
アミン-カルボン酸共重合体等が挙げられる。

【0062】また、ノニオン系水溶性ポリマーである、

(11)

特開2002-86905

19

25

タ) アクリレート系ポリマー (アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)、スチレン- (メタ) アクリレート系ポリマー (スチレンと、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの共重合体)、 MBR系ポリマー (メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体)、 SBR系ポリマー (スチレン-ブタジエン共重合体)、 ウレタン系ポリマー、 エポキシ系ポリマー、 EVA系ポリマー (エチレン-酢酸ビニル共重合体) の水分散体等が挙げられる。尚、ここに記載の水分散体は、本発明のカチオン性有機粒子のように空隙を形成させるためではなく、バインダー機能を与える目的で添加されるため、そのガラス転移温度は30℃以下が好ましい。

【0064】特に耐黄変性に優れるという特徴から、ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコール、 (メタ) アクリレート系ポリマー (アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体) の水分散体が好ましい。

【0065】これらのバインダー機能を有するポリマーの使用量は、カチオン性有機粒子に対して0~20重量部が好ましく、より好ましくは0~10重量部、さらに好ましくは0~5重量部である。バインダー量が多い場合には粒子間空隙をバインダーが埋めて、インク吸収性が低下する場合がある。

【0066】本発明のカチオン性有機粒子が含有される層は、実質的に無機粒子を含有していなくてもインク吸収性に優れるため、必ずしも無機粒子を含有させる必要はないが、無機粒子を含有させることも可能である。その場合、無機粒子としては、具体的には、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、紙ペーパイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等が挙げられる。高い空隙率を得てインク吸収性を向上させるためには、シリカやアルミナが好ましく、より好ましくは1次粒子径が100nm以下、とくに5~80nmの微細

燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、耐水化剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、蛍光増白剤、着色顔料、着色染料、浸透剤、発泡剤、離型剤、抑泡剤、消泡剤、流動性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、カチオン性定着剤等を含んでいてもよい。

【0069】〔記録シートの構成〕本発明における記録シートの好ましい構成例としては、カチオン性有機粒子の含有される層が、インクの受理に関わる層に使用されていることである。例えば、支持体上に本発明であるカチオン性有機粒子を含有する層のみを設けた単層構造や、支持体上にインク受理層を設け、その上層に本発明であるカチオン性有機粒子を含有する層を設けたり、本発明のカチオン性有機粒子を含有する層を設けた後に、その上層に別の層を設けることによって構成される、多層構造等が挙げられる。本発明のカチオン性有機粒子を含有する層の量は、通常、シート状支持体上に、坪量として通常1~300g/m<sup>2</sup>であるが、特に制限されるものではない。

【0070】〔シート支持体種〕本発明において、支持体としては、従来からインクジェット用記録シートに用いられる支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、樹脂被覆紙、樹脂含浸紙、非塗工紙、塗工紙等の紙支持体、両面又は片面をポリエチレン及び/又はチタン等の白色顔料を練り込んだポリエチレン等のポリオレフィンで被覆した紙支持体、プラスチック支持体、不織布、布、織物、金属フィルム、金属板、及びこれらを貼り合わせた複合支持体を用いることができる。

【0071】プラスチック支持体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリカーボネート、セロファン、ポリナイロン等のプラスチックシート、フィルム等が好ましく使用される。これらのプラスチック支持体は透明なもの、半透明なもの、及び不透明なものを用途に応じて適宜使い分けることができる。

【0072】また支持体には白色のプラスチックフィルムを用いることも好ましい。白色のプラスチック支持体としては、少量の硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛

(12)

特開2002-86905

21

性有機粒子を含んだ塗工組成物を塗布し、これを乾燥させて層を形成することによって製造することができる。塗工液の塗布方法に限定はなく、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、フレキシングラビアコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター、フローティングナイフコーター、コンマコーター、ダイコーター等の従来既知の塗布方法を用いることができ、続けて乾燥される。

【0074】また光沢を付与する場合には、その処理方法についても特に限定はなく、例えば一般的なカレンダー処理法、つまりはスーパーカレンダー、グロスカレンダー等のカレンダー装置を用い、圧力や温度をかけたロール間を通過させて塗層表面を平滑化する従来既知の方法を用いることができる。

【0075】また、一般的に印刷用キャストコート紙の製造で行われている、直接法、凝固法、リウエット法（再湿潤法）、プレキャスト法などのキャストコーティング法も好ましく用いることができる。キャストコーティング法とは支持体上の塗層を湿潤状態におき、加熱した鏡面ロールに該層を圧接して、該ロールの鏡面を該層に転写して光沢を得る方法であり、該層は該ロールと接している間に乾燥される。

【0076】ここで、直接法とは、塗層を未乾燥状態で加熱された鏡面ロールに圧接し乾燥する方法で、再湿潤法とは、塗層を乾燥後、水を主成分とする液に該層を再湿潤させ、加熱された鏡面ロールに圧接して乾燥する方法である。

【0077】カレンダー処理法やキャストコーティング法に係る圧接時の圧力、鏡面ロールの温度、塗工速度等は適宜選択される。特に鏡面ロールの温度は、カチオン性有機粒子のガラス転移温度に10℃を加えた温度よりも低い温度であることが好ましい。鏡面ロールの温度が、カチオン性有機粒子のガラス転移温度に10℃を加えた温度以上であると、粒子変形が大きくなり粒子間空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、インク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性、表面強度に優れたインクジェット用記録シート及び該記録シートの製造方法

22

2、2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.6部を添加した。これとは別に、スチレン81.5部、n-ブチルアクリレート13.5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.0部、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレートのメチルクロライド4級塩2.0部を脱イオン水40部中にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。続けて2、2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.1部を添加し、さらに同温度で3時間保持して重合を完結させた。その結果、カチオン性有機粒子が水に分散したエマルジョン組成物が得られ、不揮発分30%、pH5、光散乱測定による重量平均粒子径78nm、粒子径分布 $D_w/D_n=1.12$ 、及びJIS K 7121に基づきDSC曲線より求めたガラス転移温度は75℃であった。

【0081】＜記録シートの作製＞坪量105g/m<sup>2</sup>の上質紙に、バーコーターを用いて乾燥状態で20g/m<sup>2</sup>の塗工量になるように、上記カチオン性有機粒子が水に分散したエマルジョン組成物を塗工し、50℃で100秒乾燥させた。その結果、実施例1の記録シートが得られた。

【0082】【実施例2】実施例1で得られた記録シートを、カレンダー処理法として表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに、線圧100kg/cmで圧接しながら通紙させた。その結果、実施例2の記録シートが得られ、光沢は82であった。

【0083】【実施例3】

＜カチオン性有機粒子の作製＞脱イオン水195.9部とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、2、2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩2部を添加した。これとは別に、スチレン85.0部、n-ブチルアクリレート10.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部を脱イオン水40部中にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。その結果、カチオン性有機粒子が水に分散

(13)

23

して記録シートを、表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに、線圧100 kg/cmで圧接しながら通紙させた。その結果、実施例3の記録シートが得られ、光沢は87であった。

#### 【0085】〔実施例4〕

<カチオン性有機粒子の作製>脱イオン水195.9部とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩0.6部を添加した。これとは別に、スチレン85.0部、n-ブチルアクリレート10.0部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート5部を脱イオン水40部中にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。その結果、カチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物が得られ、不揮発分30%、pH5、光散乱測定による重畳平均粒子径88nm、粒子径分布Dw/Dn=1.04、及びJIS K 7121に基づきDSC曲線より求めたガラス転移温度は79℃であった。

【0086】<記録シートの作製>坪量105 g/m<sup>2</sup>の上質紙に、バーコーターを用いて絶乾状態で20 g/m<sup>2</sup>の塗工量になるように、上記カチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を塗工し、50℃で100秒乾燥させた。さらに続けて、カレンダー処理法として記録シートを、表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに、線圧100 kg/cmで圧接しながら通紙させた。その結果、実施例3の記録シートが得られ、光沢は87であった。

#### 【0087】〔実施例5〕

<カチオン性有機粒子の作製>脱イオン水195.9部とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩0.6部を添加した。これとは別に、スチレン85.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10.0部、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレートのメチルクロライド4級塩5.0部を脱イオン水40部中にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.3部を使

特開2002-86905

24

【0088】<記録シートの作製>坪量105 g/m<sup>2</sup>の上質紙に、バーコーターを用いて絶乾状態で20 g/m<sup>2</sup>の塗工量になるように、上記カチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を塗工した。キャストコティング法として、塗工後直ちに表面温度が75℃に保たれた鏡面ロールに線圧100 kg/cmで圧接しながら通紙させた。その結果、実施例5の記録シートが得られ、光沢は95であった。

#### 【0089】〔比較例1〕

<アニオン性有機粒子の作製>脱イオン水250.0部とラウリル硫酸ナトリウム0.01部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、過硫酸カリウム2.0部を添加した。これとは別に、スチレン2.0部、アクリル酸0.02部、ジビニルベンゼン0.01部の混合モノマーを仕込み、3時間反応させる。反応終了後、引き続き、予め脱イオン水200.0部、ラウリル硫酸ナトリウム1.50部に、スチレン300部、アクリル酸3部、ジビニルベンゼン12.0部を攪拌下に加えて作成しておいたモノマー混合の乳化液を連続的に4時間かけて添加して、その後、更に同温度で4時間保持した。その結果、アニオン性有機粒子が水に分散したエマルションが得られた。このエマルション25.5gと脱イオン水750.0gを反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、過硫酸アンモニウム2.0部を添加した。これとは別に、予め脱イオン水200.0部、ラウリル硫酸ナトリウム1.50部に、メチルメタクリレート280.0部、アクリルニトリル20.0部、アクリル酸3.0部、アクリルアミド2.0部、ジビニルベンゼン6.0部を攪拌下に加えて作成しておいたモノマー混合の乳化液を連続的に4時間かけて添加して、その後、更に同温度で4時間保持した。その結果、アニオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物が得られ、不揮発分25%、pH3、光散乱測定による重畳平均粒子径3110nm、粒子径分布Dw/Dn=1.43であった。JIS K 7121に基づきDSC曲線よりガラス転移温度を測定したが、120℃未満ではガラス転移が確認されず、ガラス転移温度は120℃以上であった。

【0090】<記録シートの作製>上記で得られたアニオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を使

(14)

特開2002-86905

25

化ポリビニルアルコール20部を水に加えて混合撹拌し、固形分15%の塗工組成物を得た。この塗工組成物を坪量105g/m<sup>2</sup>の上質紙に、バーコーターを用いて絶乾状態で20g/m<sup>2</sup>の塗工量になるよう塗工し、50℃で100秒乾燥させた。その結果、比較例3の記録シートが得られた。

【0093】【評価方法】記録シートの品質評価結果を表1に示す。評価は以下の方法により行った。

<粒子径の測定方法>レーザー粒径解析システム LP A-3000/3100（大塚電子株式会社製）で重量平均粒子径と粒子径分布（Dw/Dn）を測定した。

【0094】<表面強度の測定方法>ニチバン製セロハンテープを用いて記録シート表面の剝離試験で評価した。セロハンテープを1cm×1cm以上に貼り付け、試験片に対して垂直に引き剥がしたときの、表面塗工層の剝離状態を目視で確認した。評価基準は以下の通りである。

○：剝離が少なく、表面強度が優れている。

△：剝離が見られるものの、実用レベルである。

×：剝離が激しく、実用レベル以下である。

【0095】<発色濃度の測定方法>市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM2000C）を用いて、ブラックインクのベタ印刷を行い、ベタ部の光学反射濃度をマクベス濃度計（RD-918）で測定した。

【0096】<インク吸収性の測定方法>市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM2000C）を用いて、イエローインク、マゼンダインク、シアンインク、ブラックインクを縦方向にベタ印刷し、プリンターから排出された直後に、上部にPPC用紙を押しつけて、インクがPPC用紙へ転写される度合いを目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

○：インクの転写がなく、インク吸収性に優れる。

△：インクの転写がわずかにあるが、インク吸収性が実用レベルである。

26

\*×：インクの転写が多く、インク吸収性が実用レベル以下である。

【0097】<耐水性の測定方法>市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM2000C）を用いて、ブラックインクで文字印刷を行い、これを30℃の市水に2分間浸漬して評価した。にじみ等の浸漬後の印字状態を目視で判定した。評価基準は以下の通りである。

○：にじみや発色濃度の変化がほとんどない。

△：にじみや発色濃度の低下がわずかにあるが、実用レベルである。

×：にじみや発色濃度の低下があり、実用レベル以下である。

【0098】<耐光性の測定方法>市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM2000C）を用いて、マゼンタインクのベタ印刷を行った。キセノンフュードメーターを用いて、印刷した記録シートに100時間光照射し、光照射前に対する光照射後の光学反射濃度の残存率を耐光性とした。光学反射濃度はマクベス濃度計（RD-918）で測定した。

【0099】<耐黄変性の測定方法>カーボンアークフュードメーターを用いて、印刷していない記録シートに7時間光照射し、光照射した前後の色差を測定した。色差（ΔE）はL\*a\*b\*（CIEに準拠した表示方法）に従って、光照射前後の色測定した結果を基に、

$$\Delta E = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$
で算出した。色差が大きいほど色劣化が生じていることを示す。

【0100】<光沢の測定方法>光沢の測定は、JIS Z8741に基づき、変角光沢計 GM-3D型（村上色彩技術研究所社製）を使用して、記録シート表面の75°での光沢度を測定した。

【0101】

【表1】

\*

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
重量平均粒子径 (nm)	78	78	127	88	102	3110	3110	
粒子径分布 (Dw/Dn)	1.12	1.12	1.16	1.04	1.04	1.43	1.43	

(15)

特開2002-86905

## フロントページの続き

(72)発明者 筒本 征也  
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 小川 幸絵  
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 星野 太  
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 柴谷 正也  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエブソン株式会社内

(72)発明者 大西 弘幸  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエブソン株式会社内

Fターム(参考) 2CG56 EA13 FC05  
2HG86 BA13 BA15 BA19 BA21 BA32  
BA33 BA34 BA41 BA45

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-086905

(43)Date of publication of application : 26.03.2002

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

---

(21)Application number : 2001-210709 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 11.07.2001 (72)Inventor : ISHIDA TADASHI  
TOMITA YOSHIHIKO  
KUSUMOTO SEIYA  
OGAWA SACHIE  
HOSHINO FUTOSHI  
SHIBATANI MASAYA  
ONISHI HIROYUKI

---

(30)Priority

Priority number : 2000209280 Priority date : 11.07.2000 Priority country : JP

---

## (54) INK-JET RECORDING SHEET AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink-jet recording sheet excellent in ink absorption property, coloring density, water resistance, light resistance, yellowing resistance, surface strength, and gloss and a method for producing the recording sheet. SOLUTION: In the ink-jet recording sheet having at least one layer containing cationic organic particles on a support sheet, the weight average particle size of the organic particles is 1-1000 nm.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's



decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The record sheet for ink jets characterized by being the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material, and the weighted mean particle diameter of this cationic organic particle being 1-1000nm.

[Claim 2] The record sheet for ink jets according to claim 1 with which said cationic organic particle is characterized by having the particle size distribution of the range of 1.0-2.0 by the ratio ( $D_w/D_n$ ) of the weighted mean particle diameter  $D_w$  and the number average particle diameter  $D_n$ .

[Claim 3] Said cationic organic particle An acrylate (meta) system polymer (the polymer or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester), A styrene-(meta) acrylate system polymer (copolymer of styrene, acrylic ester, and/or methacrylic ester), An MBR system polymer (methyl methacrylate-butadiene copolymer), An SBR system polymer (styrene-butadiene copolymer), an urethane system polymer, An epoxy system polymer, an EVA system polymer (ethylene-vinylacetate copolymer), The record sheet for ink jets according to claim 1 to 2 characterized by being the organic particle chosen from the ingredient of one sort chosen from a melamine system polymer, a urea system polymer, and an olefin system polymer, or two sorts or more of polymers, or a copolymer.

[Claim 4] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 3 characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle which has an amino group and/or an amidino group.

[Claim 5] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 4 characterized by being the cationic organic particle obtained by said cationic organic particle copolymerizing (A) amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others.

[Claim 6] The record sheet for ink jets according to claim 5 characterized by for (A) being 0.1 - 30 % of the weight, and (B) being 70 - 99.9 % of the weight when based on the AUW of the amino-group content (meta) acrylic monomer (aforementioned [ A ]) and the monomer which can copolymerize (B) and others.

[Claim 7] (B) The ink jet record sheet according to claim 5 to 6 characterized by containing one sort or two sorts or more of monomers chosen from styrene and (meta) an acrylate system monomer at least as a monomer which can copolymerize other.

[Claim 8] (B) The record sheet for ink jets according to claim 7 characterized by containing styrene at least as a monomer which can copolymerize other.

[Claim 9] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 8 characterized by being the cationic organic particle of the polymer which the polymerization of said cationic organic particle is carried out by the initiator containing the (C) amidino group, and is obtained, or a copolymer.

[Claim 10] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 4 characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle of the polymer obtained by the initiator containing the (C) amidino group by carrying out the polymerization of the monomer containing one sort chosen from styrene, acrylic-acid alkyl ester, and alkyl methacrylate ester at least, or two sorts or more, or a copolymer.

[Claim 11] The record sheet for ink jets according to claim 10 characterized by being the cationic organic particle of the polymer obtained by said cationic organic particle carrying out the polymerization of the monomer which contains styrene at least by the initiator containing the (C) amidino group, or a copolymer.

[Claim 12] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 11 characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle obtained using a cationic dispersant.

[Claim 13] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 12 with which glass transition temperature of said cationic organic particle is characterized by being 40 degrees C or more.

[Claim 14] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 13 with which weight average molecular weight of said cationic organic particle is characterized by being 60000 or more.

[Claim 15] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 14 with which the layer containing said cationic organic particle is characterized by being in the outermost layer of drum on the front face of a recording surface.

[Claim 16] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 15 with which the layer containing said cationic organic particle is characterized by including this cationic organic particle 30 to 100% of the weight by solid content conversion.

[Claim 17] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 16 characterized by for the layer containing said cationic organic particle containing an inorganic particle, and carrying out 1-300 weight section content of the inorganic particle to the cationic organic particle 100 weight section.

[Claim 18] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 16 characterized by the inorganic particle not containing in the layer containing said cationic organic particle.

[Claim 19] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 18 with which a sheet-like base material is characterized by being paper or a plastic sheet.

[Claim 20] The record sheet for ink jets according to claim 1 to 19 with which the layer containing a cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by the calender approach or the cast coating method.

[Claim 21] It is the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material. This cationic organic particle The 4th class salt 0.1 of (a) dimethylamino radical content (meta) acrylate - 20-% of the weight and (b) styrene, The glass transition temperature obtained by copolymerizing 80 - 99.9 % of the weight of one sort or two sorts or more of monomers chosen from methyl methacrylate, n-butyl acrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate 70-110 degrees C, The record sheet for ink jets with which weighted mean particle diameter is the cationic organic particle which is 50-300nm, and the layer containing a cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by the cast coating method.

[Claim 22] The manufacture approach of the record sheet for ink jets according to claim

1 to 21 characterized by carrying out coating of the coating constituent which is the manufacture approach of the record sheet for ink jets obtained by carrying out coating of the layer which contains a cationic organic particle by the cast coating method, and contains a cationic organic particle on a sheet-like base material, and subsequently to the coating side of this coating constituent carrying out the pressure welding of the mirror plane roll.

[Claim 23] The manufacture approach of the record sheet for ink jets according to claim 1 to 20 characterized by carrying out coating of the coating constituent which is the manufacture approach of the record sheet for ink jets of having gloss by calender processing, and contains a cationic organic particle on a sheet-like base material, and making a coating layer front face smooth using calender equipment.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the record sheet for ink jets applied to the printer using an ink jet recording method, or a plotter, and this record sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] An ink jet recording method makes the minute drop of ink fly by various working principles, is made to adhere to record sheets, such as paper, and records an image, an alphabetic character, etc. Development and fixation with the large versatility of ease [ a high speed, the low noise, and multiple-color-izing ] and a record pattern have the descriptions, such as needlessness, and this recording method has spread quickly in various applications as recording devices, such as various graphic forms and a color picture, including the kanji. Furthermore, the image formed by the multicolor ink jet method can acquire the record which is not inferiority as compared with the print by process printing by the platemaking method, or the color photography method by amplification of resolution and the color reproduction range, and for the application with which there is few creation number of copies and it can be managed, since it is cheaper than what is depended on a photograph technique, it is being widely applied even to the full color image recording field.

[0003] Furthermore, high-resolution-izing and amplification of the color reproduction range are achieved for the demand to upgrading of the further image from a commercial scene, and the printer and plotter using an ink jet method support this by making [ many ] discharge quantity of ink. Therefore, buildup of the ink acceptance capacity corresponding to discharge quantity has been the important technical technical problem of this record sheet, and reservation of high ink acceptance capacity and the coating of a color-enhancing good coating layer are indispensable. It is requested that appearances, such as gloss, integrity, and a hue, are also similar to a film photo or a print sheet, and it is becoming impossible in addition, to meet these want from the former with the ink jet record sheet of a certain paper of fine quality and coated paper.

[0004] In order to become the important property that ink absorptivity is required of an ink jet record sheet, with buildup of ink discharge quantity and to secure this absorption, it is necessary to prepare a coating layer with the big amount of openings. Then, the little

binder has been applied in order to make a lot of inorganic particles and its inorganic particle bind as a coating constituent of this coating layer. Since the binder is little, an opening is formed between inorganic particles, and ink absorptivity can be secured.

[0005] Moreover, generally, since the liquid ink of the ink jet record approach is dissolving anionic water soluble dye into the solvent which used water as the principal component, when raising ink absorptivity by increasing an opening, using so much the design which thought ink absorptivity as important, for example, an inorganic particle, a color permeates the interior of a record sheet deeply, and the problem that coloring concentration falls produces it. In order to raise coloring concentration, it is necessary to make a record sheet surface fix the color in ink as much as possible. moreover, waterproof improvement -- getting it blocked -- when a record sheet contacts water, also in order to make it a color not \*\*\*\*, it is necessary to make a record sheet surface fix a color. In order to solve this problem, the method of making a coating layer contain a cationic polymer and making an anionic color fix is proposed, but if the amount of cationic polymers is increased, in order that an inorganic particle content may decrease, there is a problem that reservation of ink absorptivity becomes difficult.

[0006] Furthermore, it becomes possible to obtain a clear image and the outstanding quality of printed character by the technical progress of an ink jet recording method in recent years, and it has become possible to acquire image quality which is equal to a photograph. However, as compared with a photograph, a problem is in that the printing image in the case where it is saved at lightfastness, i.e., a long period of time, fades, yellowing on the front face of a record sheet in the case where it is saved at xanthochroism-proof, i.e., a long period of time, and gloss.

[0007] Although the silica and the alumina are generally preferably used as an inorganic particle, since the surface activity of this inorganic particle is high, there is a problem of reducing lightfastness and xanthochroism-proof remarkably. Moreover, in giving gloss, in order to make a coated layer front face into smoothness more, a more detailed inorganic particle is chosen increasingly. However, surface area increases dramatically and has the problem of reducing lightfastness and xanthochroism-proof more for the high surface activity of this inorganic particle, so that it becomes detailed.

[0008] As described above, the record sheet which has gloss made the coated layer contain current and a lot of detailed inorganic particles, and has given high gloss. Although manufacturing an ink jet record sheet by the approach which a coated layer is made to contain a minute inorganic particle so much, and is called the cast coating method is also proposed in order to reconcile ink absorptivity and gloss, it is difficult to reconcile the ink absorptivity which is a property which disagrees with an ink jet printer and a plotter in recent years with much ink discharge quantity, and gloss also by these approaches. When raising ink absorptivity by increasing an opening, using so much the design which thought ink absorptivity as important, for example, an inorganic particle, high gloss becomes difficult to get, and there is a problem that surface reinforcement falls. Moreover, although high gloss is obtained when decreasing the amount of the design used which thought gloss as important, for example, an inorganic particle, openings decrease in number and there is a problem that reservation of ink absorptivity becomes difficult. The method of graduating a coated layer front face by \*\*\*\*(ing) between the rolls to which a pressure and temperature were applied, using calender equipments, such as a supercalender and gloss calender, as an art which gives gloss is

common. However, although gloss will improve if calender processing is performed under a high linear pressure in order to give gloss to an ink jet record sheet, there is a problem which the openings of a coated layer decrease in number, and absorption of ink becomes slow, and overflow of ink generates from lack of absorption capacity. within the limits of the ink absorption capacity by which calender processing is permitted from this - conditions -- not choosing -- it is difficult for the actual condition not to obtain but to acquire ink absorption and gloss with the present technique.

[0009] a response of the above thing to the present technique -- ink absorptivity and coloring concentration -- it is difficult for the actual condition to obtain the ink jet record sheet excellent in - water resisting property, lightfastness, xanthochroism-proof, gloss, and surface reinforcement.

[0010] Here, it is as follows if the example of the present technique is given. For example, the ink jet record sheet by which cast coating was carried out at temperature higher than the glass transition temperature of this latex is indicated in the coating constituent which becomes JP,11-11011,A from the cationic colloidal particle which uses an alumina as a principal component, and a cationic latex. The loadings of the cationic colloidal particle which uses an alumina as a principal component, and a latex have desirable 2 - 70 weight section to the cationic colloidal particle 100 weight section, and are 3 - 30 weight section most preferably. Although this cationic latex is acting as a binder of the alumina which is an inorganic particle and the convention with a detailed latex is not clear, a latex front face is cation-ized with the thing and cationic surface active agent which were cation-ized using the cation radical, and the cationic latex manufactured with the cationic surface active agent is estimated by the example.

[0011] Ink jet record material \*\* which applied, dried and obtained the coating liquid containing an un-spherical silica and a water-dispersion cationic polymer on the base material is indicated by JP,11-58943,A. The content of the water-dispersion cationic polymer in an ink absorbing layer is 1 - 30 % of the weight, and it is desirable that the content of an inorganic particle is 75 - 95 % of the weight.

[0012] moreover -- JP,7-53469,B -- \*\*\*\* -- a base material -- a top -- a pigment -- a binder -- resin -- from -- becoming -- an enveloping layer -- having had -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet -- this -- a binder -- (-- a --) -- a fatty acid -- vinyl ester -- containing -- a component -- (-- b --) -- 0.05 - 0.4 -- a mol -- % -- ethylene -- a sex -- partial saturation -- a radical -- the -- three -- the amino group -- or -- the -- four -- class -- ammonium -- having -- cationicity -- a monomer -- from -- becoming -- cationicity -- a copolymer -- it is -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet -- indicating -- having -- \*\*\*\* . As a pigment, it is a particle silica etc. and it is desirable that the content of the cationic copolymer in an enveloping layer is 5 - 50 % of the weight.

[0013] Thus, although the record sheet using the binder of a non-subtlety particle and an organic polymer is indicated from the former, the thing using the organic particle which has specific particle diameter like the invention in this application is not known.

[0014] The ink jet record sheet with which the cationic acrylic resin emulsion is contained in the white-pigments layer is indicated by JP,11-123867,A. the ratio of the cationic acrylic resin emulsion which white pigments are organic particles, such as inorganic particles, such as clay and a calcium carbonate, and titanium oxide, or polyethylene, polystyrene, and polyacrylate, and is mixed in a white-pigments layer -- the white-pigments 100 weight section -- receiving -- dry weight solid content -- 100 - 5

weight section -- it is 50 - 30 weight section most preferably. This cationic acrylic resin emulsion is acting as a binder of white pigments. Moreover, there is no publication about the desirable particle diameter of an organic particle.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer [ offering the record sheet for ink jets excellent in ink absorptivity, coloring concentration, a water resisting property, lightfastness, xanthochroism-proof, and surface reinforcement, and ] the manufacture approach of this record sheet, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0016]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned problem should be solved, the record sheet for ink jets which prepared the layer containing the cationic organic particle which has specific particle diameter in at least one or more layers on a sheet-like base material finds out excelling in ink absorptivity, coloring concentration, a water resisting property, lightfastness, xanthochroism-proof, and surface reinforcement, and this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0017] That is, this invention includes the mode indicated to the following [1] - [23].

[1] The record sheet for ink jets characterized by being the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material, and the weighted mean particle diameter of this cationic organic particle being 1-1000nm.

[2] said -- cationicity -- organic -- a particle -- a weighted mean -- particle diameter -- Dw -- a number average -- particle diameter -- Dn -- a ratio (Dw/Dn) -- 1.0 - 2.0 -- the range - - particle size distribution -- having -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] -- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet .

[0018] Said cationic organic particle [3] An acrylate (meta) system polymer (the polymer or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester), A styrene-(meta) acrylate system polymer (copolymer of styrene, acrylic ester, and/or methacrylic ester), An MBR system polymer (methyl methacrylate-butadiene copolymer), An SBR system polymer (styrene-butadiene copolymer), an urethane system polymer, An epoxy system polymer, an EVA system polymer (ethylene-vinylacetate copolymer), a melamine -- a system -- a polymer - - a urea -- a system -- a polymer -- and -- an olefin -- a system -- a polymer -- inside -- from -- choosing -- having -- one -- a sort -- or -- two -- a sort -- more than -- a polymer -- or -- a copolymer -- an ingredient -- from -- choosing -- having -- organic -- a particle -- it is -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] - [-- two --] -- either -- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet .

[4] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [3] characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle which has an amino group and/or an amidino group.

[0019] [5] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [4] characterized by being the cationic organic particle obtained by said cationic organic particle copolymerizing (A) amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others.

[6] The record sheet for ink jets given in [5] characterized by for (A) being 0.1 - 30 % of the weight, and (B) being 70 - 99.9 % of the weight when based on the AUW of the

amino-group content (meta) acrylic monomer (aforementioned [ A ]) and the monomer which can copolymerize (B) and others.

[7] An ink jet record sheet given in either of [5] - [6] characterized by containing one sort or two sorts or more of monomers chosen from styrene and (meta) an acrylate system monomer at least as a monomer which can copolymerize (B) and others.

[8] The record sheet for ink jets given in [7] characterized by containing styrene at least as a monomer which can copolymerize (B) and others.

[0020] [9] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [8] characterized by being the cationic organic particle of the polymer which the polymerization of said cationic organic particle is carried out by the initiator containing the (C) amidino group, and is obtained, or a copolymer.

[10] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [4] characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle of the polymer obtained by the initiator containing the (C) amidino group by carrying out the polymerization of the monomer containing one sort chosen from styrene, acrylic-acid alkyl ester, and alkyl methacrylate ester at least, or two sorts or more, or a copolymer.

[11] The record sheet for ink jets given in [10] characterized by being the cationic organic particle of the polymer obtained by said cationic organic particle carrying out the polymerization of the monomer which contains styrene at least by the initiator containing the (C) amidino group, or a copolymer.

[0021] [12] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [11] characterized by said cationic organic particle being a cationic organic particle obtained using a cationic dispersant.

[13] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [12] to which glass transition temperature of said cationic organic particle is characterized by being 40 degrees C or more.

[14] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [13] to which weight average molecular weight of said cationic organic particle is characterized by being 60000 or more.

[0022] [15] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [14] to which the layer containing said cationic organic particle is characterized by being in the outermost layer of drum on the front face of a recording surface.

[16] said -- cationicity -- organic -- a particle -- containing -- a layer -- this -- cationicity -  
- organic -- a particle -- solid content -- conversion -- 30 - 100 -- % of the weight --  
containing -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] - [-- 15 --] -- either  
-- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet .

[17] said -- cationicity -- organic -- a particle -- containing -- a layer -- inorganic -- a  
particle -- containing -- and -- cationicity -- organic -- a particle -- 100 -- weight -- the  
section -- receiving -- inorganic -- a particle -- one - 300 -- weight -- the section -- content  
-- carrying out -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] - [-- 16 --] --  
either -- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet .

[18] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [16] characterized by the inorganic particle not containing in the layer containing said cationic organic particle.

[19] The record sheet for ink jets given in either of [1] - [18] to which a sheet-like base material is characterized by being paper or a plastic sheet.

[20] The record sheet for ink jets given in [1] - [19] with which the layer containing a

cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by the calender approach or the cast coating method.

[0023] [21] It is the record sheet for ink jets which has at least one or more layers of layers which contain a cationic organic particle on a sheet-like base material. This cationic organic particle The 4th class salt 0.1 of (a) dimethylamino radical content (meta) acrylate - 20-% of the weight and (b) styrene, The glass transition temperature obtained by copolymerizing 80 - 99.9 % of the weight of one sort or two sorts or more of monomers chosen from methyl methacrylate, n-butyl acrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate 70-110 degrees C, The record sheet for ink jets with which weighted mean particle diameter is the cationic organic particle which is 50-300nm, and the layer containing a cationic organic particle is characterized by carrying out gloss grant by the cast coating method.

[0024] [22] cast coating -- a method -- cationicity -- organic -- a particle -- containing -- a layer -- coating -- carrying out -- obtaining -- having -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet -- manufacture -- an approach -- it is -- a sheet -- \*\* -- a base material -- a top -- cationicity -- organic -- a particle -- containing -- coating -- a constituent -- coating -- carrying out -- subsequently -- a mirror plane -- a roll -- this -- coating -- a constituent -- coating -- a field -- a pressure welding -- carrying out -- making -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- [-- one --] - [-- 21 --] -- either -- a publication -- an ink jet -- \*\* -- a record sheet -- manufacture -- an approach .

[23] The manufacture approach of the record sheet for ink jets given in either of [1] - [20] characterized by carrying out coating of the coating constituent which is the manufacture approach of the record sheet for ink jets of having gloss by calender processing, and contains a cationic organic particle on a sheet-like base material, and making a coating layer front face smooth using calender equipment.

[0025]

[Embodiment of the Invention] The record sheet for ink jets of this invention is a record sheet which has at least one or more layers of layers containing the cationic organic particle which has specific particle diameter on a sheet-like base material.

[0026] Hereafter, it explains to a detail.

With the particle diameter in [particle diameter] this invention, it can measure with the observation by the electron microscope, or light scattering measurement. For example, with light scattering measurement, it is a laser particle-size analysis system. It can measure by LPA-3000 / 3100 (Otsuka electronic incorporated company), laser diffraction type particle-size-distribution measuring device SALD-2000A (Shimadzu), etc.

[0027] The weighted mean particle diameter of the cationic organic particle in this invention is 1-1000nm, and is 50-300nm 50-400nm 50-500nm preferably. In less than 1nm, particle interspace spare time is insufficient for weighted mean particle diameter, it becomes inadequate [ ink absorptivity ], and there is a problem that drying and image quality deteriorate. Moreover, if weighted mean particle diameter becomes large, there is a problem that the transparency of the layer containing a cationic organic particle falls, the visibility of the color in a layer or under a layer falls, and coloring concentration falls, and a real activity cannot be borne when weighted mean particle diameter exceeds 1000nm.

[0028] Moreover, particle size distribution also becomes the factor which affects ink absorptivity. This particle size distribution can be expressed with the ratio ( $D_w/D_n$ ) of the



weighted mean particle diameter  $D_w$  and the number average particle diameter  $D_n$ . It is desirable that  $D_w/D_n$  is 1.0-2.0 as particle size distribution of the cationic organic particle in this invention, and they are 1.0-1.5 preferably [ it is more desirable and ] to 1.0-1.7, and a pan. When all particles are the same particle diameter,  $D_w/D_n$  is 1.0, and it is not possible less than 1.0. Moreover, since mixture of a big particle and a small particle becomes remarkable and a small particle enters between the particles of a big particle when  $D_w/D_n$  exceeds 2.0, particle interspace spare time may be insufficient and ink absorptivity may become inadequate.

[0029] The cationic organic particle in [cationic organic particle] this invention is the particle of the polymer (a polymer or copolymer) which shows cationicity, can make a cationic dispersant able to live together and can manufacture [ using the polymerization initiator which gives a polymerization or the approach of carrying out copolymerization, a cationic functional group to a polymer for the monomer which has a cationic functional group at the time of polymer manufacture ] by the polymerization, the approach of making carry out copolymerization and making a polymer cationicity by mixing, etc. at the time of a polymerization or the approach of carrying out copolymerization, and a polymerization. In these, it is desirable to use the polymer particle obtained by before 2 person's approach.

[0030] It is the polymer particle of the water-insoluble nature which has an amino group and/or a cationic functional group like an amidino group as a desirable example of a cationic organic particle. For example, (meta), an acrylate system polymer (the polymer or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester), a styrene-(meta) acrylate system polymer (with styrene) The copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester, An MBR system polymer (methyl methacrylate-butadiene copolymer), An SBR system polymer (styrene-butadiene copolymer), an urethane system polymer, What gave said cationic functional group to the polymer or copolymer chosen from an epoxy system polymer, an EVA system polymer (ethylene-vinylacetate copolymer), a melamine system polymer, a urea system polymer, and an olefin system polymer by the above approaches can be mentioned. In these, an acrylate (meta) system polymer or a styrene-(meta) acrylate system polymer is especially desirable from the description of excelling in the xanthochroism-proof of the record sheet over a long period of time.

[0031] As a still more suitable example of a cationic organic particle - The cationic organic particle which consists of a copolymer obtained by copolymerizing (A) amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others, - By the cationic organic particle of the above-mentioned copolymer in which a polymerization is carried out by the initiator which divides and contains the (C) amidino group, and the initiator containing - (C) amidino group The cationic organic particle obtained by carrying out the polymerization of the monomer containing one sort chosen from styrene, acrylic-acid alkyl ester, and alkyl methacrylate ester at least or two sorts or more can be mentioned.

[0032] The monomer which constitutes the cationic organic particle obtained by copolymerizing hereafter (A) amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others is explained more concretely.

[0033] (A) As an amino-group content (meta) acrylic monomer, amino-group content (meta) acrylamide system monomers, such as amino-group content (meta) acrylate system monomers, such as an amino-group content acrylate system monomer and an

amino-group content methacrylate system monomer, and an amino-group content acrylamide system monomer, an amino-group content methacrylamide system monomer, can be illustrated. These amino-groups content (meta) acrylic monomers may be N-alkylation object, N and N-dialkyl substitution product, etc., and may be chlorinated the 4th class with halogenated hydrocarbon. Especially generally the activity of N and N-dialkyl substitution product or N chlorinated the 4th class, and N-dialkyl substitution product is desirable. these -- one sort -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0034] As an amino-group content (meta) acrylate system monomer, specifically N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, Dimethylamino radical content (meta) acrylate and N, such as N and N-dimethylaminopropylacrylate, N, and N-dimethylaminopropyl methacrylate, Amino alkyl acrylate, amino alkyl methacrylate, and halogens, such as N-G t-butylamino ethyl acrylate, N, and N-G t-butylamino ethyl methacrylate, chlorine, These can mention the monomer chlorinated the 4th class with halogenated hydrocarbon, such as halogenation methyl which are a bromine, iodine, etc., halogenation ethyl, and halogenation benzyl. In order to excel especially in lightfastness, the 4th class chloride of dimethylamino radical content (meta) acrylate is desirable.

[0035] Moreover, as an example of an amino-group content (meta) acrylamide system monomer, these can mention the monomer chlorinated the 4th class with halogenated hydrocarbon, such as halogenation methyl N-amino alkyl acrylamides, and whose N-amino alkyl methacrylamide and halogens, such as N and N-dimethylaminopropyl acrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl methacrylamide, N, and N-dimethylaminoethyl acrylamide, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylamide, are chlorine, a bromine, iodine, etc., halogenation ethyl, and halogenation benzyl.

[0036] (A) The monomers which can copolymerize the above (B) which can carry out copolymerization to an amino-group content (meta) acrylic monomer, and others are partial saturation monomers other than (A), and can specifically illustrate the following. Acrylate, for example, methyl acrylate, ethyl acrylate, (Meta) Isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, Isobutyl acrylate, n-amyl acrylate, isoamyl acrylate, n-hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, octyl acrylate, Decyl acrylate, dodecylacrylate, octadecyl acrylate, Cyclohexyl acrylate, phenyl acrylate, benzyl acrylate, In addition, unsubstituted acrylic ester, such as alkyl acrylate whose alkyl groups are the carbon atomic number 1 thru/or 12, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, isopropyl methacrylate, N-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, n-amyl methacrylate, isoamyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, octyl methacrylate, DESHIRU methacrylate, Dodecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Unsubstituted methacrylic ester, such as phenyl methacrylate, benzyl methacrylate, and other alkyl methacrylate whose alkyl groups are the carbon atomic number 1 thru/or 12, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, Hydroxyl-group content acrylate or methacrylate, such as 2-hydroxypropyl methacrylate and 4-hydroxy butyl methacrylate, It is the acrylate (meta) of a permutation, and [0037] at other polar groups like 2-methoxy ethyl acrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate. An acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, a fumaric acid, an anhydrous acrylic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as an anhydrous methacrylic acid, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, and an anhydrous fumaric acid; Styrene, 2-

methyl styrene, t-butyl styrene, KURORU styrene, a vinyl anisole, Aromatic series vinyl [ , such as vinyl naphthalene and a divinylbenzene, ],, acrylamide, Methacrylamide, N, and N-dimethyl acrylamide, N, and N-dimethyl methacrylamide, N and N-diethyl acrylamide, N, and N-diethyl methacrylamide, N-isopropyl acrylamide, N-methylol methacrylamide, Amides, such as N-methylol acrylamide, diacetone acrylamide, and a maleic-acid amide; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as propionic-acid vinyl; Halogenation vinylidene; vinyl chlorides, such as a vinylidene chloride and vinylidene fluoride, Vinyl ether, a vinyl ketone, a vinyl amide, a chloroprene, ethylene, a propylene, an isoprene, a butadiene, a chloroprene, vinyl pyrrolidone, allyl glycidyl ether, acrylonitrile, meta-acrylonitrile, [0038] Ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, Polypropylene-glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Tripropylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Tetramethylolmethane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, Multi-partial saturation (meta) acrylate, such as allyl compound methacrylate, dicyclopentenylacrylate, and dicyclopentenyl oxy-ethyl acrylate, isopropenyl - [0039], such as alpha and alpha-dimethylbenzyl isocyanate and allyl mercaptan 2-(2'- hydroxy-5'-methacryloyloxy-ethyl phenyl)-2H-benzotriazol, 2 -(2'- hydroxy-5'-methacryloyloxy phenyl)- Benzotriazol, a 2-hydroxy-4-(2-methacryloyloxy) ethoxy benzophenone, 2-(2'- hydroxy-5'-methacryloyloxy phenyl)-5-chlorobenzo triazole, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen.

[0040] As (B), they are methyl acrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, isobutyl acrylate, ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, and styrene more preferably. Since especially the thing that contained styrene at least as (B) turns into what the voidage between particles increased and was excellent in ink absorptivity, it is more desirable.

[0041] Moreover, since the monomer which has the functional group which does a strong interaction to a color, for example, the functional group which has hydrogen bond ability, is excellent in lightfastness, it is used preferably, for example, unsaturated carboxylic acid, hydroxyl-group content vinyl compounds, aromatic series vinyl, and partial saturation amides are mentioned. Furthermore, unsaturated carboxylic acid and hydroxyl-group content vinyl compounds are more desirable as what is excellent in xanthochroism-proof.

[0042] (A) The percentage of an amino-group content (meta) acrylic monomer and the monomer which can copolymerize (B) and others When based on AUW, it is desirable that (A) is 0.1 - 30 % of the weight, and (B) is 70 - 99.9 % of the weight, more preferably, (A) is 0.1 - 20 % of the weight, and (B) is 80 - 99.9 % of the weight. Still more preferably, (A) is 0.1 - 10 % of the weight, (B) is 90% - 99.9 % of the weight, most preferably, (A) is 0.1% - 5 % of the weight, and (B) is 95% - 99.9 % of the weight. When (A) exceeds 30 % of the weight, the hydrophilic property of a cationic organic particle may increase, a water resisting property and ink absorptivity may fall, (A) may be insufficient for immobilization of an ink color at less than 0.1 % of the weight, and

coloring concentration may fall.

[0043] The cationic organic particle of the polymer obtained by carrying out a polymerization by the initiator containing the (C) amidino group as an example of other desirable cationic organic particles or a copolymer can be mentioned. As an initiator which contained the (C) amidino group here - azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, and 2 and 2' azobis [ - ] [2-(N-phenyl amidino) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] {2-[N-(4-chlorophenyl) amidino] propane} dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] {2-[N-(4-hydroxyphenyl) amidino] propane} dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(N-benzyl amidino) propane] dihydrochloride, - azobis [2-(N-allyl compound amidino) propane] dihydrochloride, and 2 and 2' azobis [ - ] {2-[N-(2-hydroxyethyl) amidino] propane} dihydrochloride etc. is mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen. It is 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride more preferably as (C). Moreover, the amount of (C) in the case of carrying out a polymerization using (C) is 0.3 - 10 % of the weight more preferably 0.01 to 20% of the weight on the basis of the total amount of monomers which constitutes a polymer or a copolymer. Moreover, in order to use the above (A) and (B) preferably and to raise ink absorptivity further as a monomer which constitutes the polymer or copolymer which made (C) the initiator and carried out the polymerization, the polymer or copolymer which consists of (B) is more desirable. Although it is more desirable still as (B), it describes and depends for an example by the example of the above (B), and it is the same as that of a desirable thing.

[0044] As weight average molecular weight of the cationic organic particle of [molecular weight of cationic organic particle] this invention, 60000 or more are desirable and they are 100000-1 million more preferably. Particle interspace spare time may decrease that deformation of a cationic organic particle tends to take place [ weight average molecular weight ] less than by 60000, and ink absorptivity may fall.

[0045] A thing 40 degrees C or more has [ the cationic organic particle of [glass-transition-temperature / of a cationic organic particle / (Tg)] this invention ] a desirable glass transition temperature, and 60-200 degrees C is a 70-130 degrees C, for example, 70-110 degrees C, thing much more preferably more preferably. At less than 40 degrees C, deformation of a cationic organic particle may become [ glass transition temperature ] large, detailed particle interspace spare time may decrease, and ink absorptivity may fall. Moreover, when drying the coating layer containing a cationic organic particle with a low glass transition temperature, in order to make particle interspace spare time form, drying temperature must be lowered, and productive efficiency may fall. In addition, the above-mentioned glass transition temperature is JISK. Based on 7121, it can ask from a DSC curve.

[0046] The cationic organic particle used in [manufacture approach of cationic organic particle] this invention can be manufactured based on an emulsion-polymerization method better known than before or the machine emulsifying method. For example, there is the approach of carrying out a polymerization by the emulsion-polymerization method, supplying continuously the approach and monomer which teach and carry out the polymerization of the various monomers by package under existence of a dispersant and an initiator. As polymerization temperature in that case, it is usually carried out at 30-90 degrees C, and the water dispersing element of an organic particle is got by the real target generally called an emulsion.

[0047] As a dispersant used preferably here, a cationic surface active agent, the Nonion nature surface active agent, a cationic water solubility polymer, the Nonion nature water solubility polymer, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen. Hereafter, these are explained in detail.

[0048] As an example of a cationic surface active agent, for example Lauryl trimethylammonium chloride, Stearyl trimethylammonium chloride, cetyl trimethylammonium chloride, Distearyl dimethyl ammonium chloride, alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride, A lauryl betaine, a stearyl betaine, lauryl dimethylamine oxide, Lauryl carboxymethyl hydroxyethyl imidazolinium betaine, Coconut amine acetate, stearyl amine acetate, alkylamine guanidine polyoxy ethanol, alkyl picorinium chloride, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen.

[0049] As an example of the Nonion nature surface active agent, the polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene oleyl phenyl ether, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, an oxyethylene oxypropylene block copolymer, tert-octyl phenoxy ECHIRUPORIETOKISHI ethanol, nonylphenoxyethyl poly ethoxy ethanol, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen, for example.

[0050] As a cation system water solubility polymer, cation-ized polyvinyl alcohol, Cation-ized starch, cation-ized polyacrylamide, cation-ized poly methacrylamide, Polyamide poly urea, polyethyleneimine, allylamine, or the copolymer of the salt, An epichlorohydrin-dialkyl amine addition polymer, diaryl alkylamine, or the polymer of the salt, A polymer, a diaryl amine, or its salt and sulfur dioxide copolymer of diaryl dialkyl ammonium salt, A diaryl dialkyl ammonium salt-2 sulfur-oxide copolymer, diaryl dialkyl ammonium salt, a diaryl amine, its salt, or a copolymer with a derivative, A diaryl dialkyl ammonium salt-acrylamide copolymer, an amine-carboxylic-acid copolymer, The polymer of the acrylamide (meta) of the polymer of dialkylamino alkyl (meta) acrylate or the 4th class salt of its, monoalkyl one, or a dialkyl permutation or the 4th class salt of its is mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen.

[0051] As a polymer of dialkylamino alkyl (meta) acrylate or the 4th class salt of its For example, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N and N-dimethylaminopropylacrylate, N, and N-dimethylaminopropyl methacrylate, N and N-t-butylamino ethyl acrylate, N, N-t-butylamino ethyl methacrylate, Amino alkyl acrylate or amino alkyl methacrylate, such as N and N-monomethylamino ethyl acrylate, N, and N-monomethylamino ethyl methacrylate, The homopolymer or copolymer of a monomer chosen from the 4th class salts of these by halogenated hydrocarbon, such as halogenation methyl, halogenation ethyl, and halogenation benzyl, etc. can be mentioned.

[0052] moreover, as a polymer of the acrylamide (meta) of monoalkyl one or a dialkyl permutation, or the 4th class salt of its N and N-dimethyl acrylamide, N, and N-dimethyl methacrylamide, N and N-diethyl acrylamide, N, and N-diethyl methacrylamide, N-isopropyl acrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl acrylamide, N and N-dimethylaminopropyl methacrylamide, N, and N-dimethylaminoethyl acrylamide, N-amino alkyl acrylamides or N-amino alkyl methacrylamide, such as N and N-dimethylaminoethyl methacrylamide, The homopolymer or copolymer of a monomer chosen from the 4th class salts of these by halogenated hydrocarbon, such as

halogenation methyl, halogenation ethyl, and halogenation benzyl, etc. can be mentioned. [0053] Polyvinyl-pyrrolidone derivatives, such as a polyvinyl pyrrolidone to which copolymerization of a starch derivative; polyvinyl pyrrolidone or vinyl acetate, such as polyvinyl alcohol or its derivative; oxidization starch, etherification starch, and phosphoric ester-ized starch, was carried out as a Nonion system water solubility polymer; cellulosic; polyacrylamide or its derivative; poly methacrylamide, such as the derivative carboxymethyl cellulose and a hydroxymethyl cellulose, or the derivative; gelatin of those, casein, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen.

[0054] Although especially the amount of the dispersant used is not restricted, it is usually 0.02 - 5 % of the weight most preferably 0.02 to 10% of the weight 0.02 to 20% of the weight on the basis of a polymerization or the total weight of a monomer which carries out copolymerization.

[0055] As an initiator used for a polymerization, the usual radical initiator besides the above-mentioned initiator containing an amidino group can be used. As an example, for example Persulfate; cumene hydroperoxides, such as hydrogen-peroxide; ammonium persulfate and potassium persulfate, t-butyl hydroperoxide, benzoyl peroxide, t-butylperoxy-2-ethylhexanoate, Organic peroxide, such as t-butyl peroxybenzoate and lauroyl peroxide; Azobisisobutyronitril, - azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, and 2 and 2' azobis [ - ] [2-(N-phenyl amidino) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] {2-[N-(4-chlorophenyl) amidino] propane} dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] {2-[N-(4-hydroxyphenyl) amidino] propane} dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(N-benzyl amidino) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] [2-(N-allyl compound amidino) propane] dihydrochloride, 2 and 2' azobis [ - ] {2-[N-(2-hydroxyethyl) amidino] propane} dihydrochloride, 2 and 2'-azobis {a 2-methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propione amide}, 2 and 2'-azobis {2-methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl) ethyl] propione amide}, 2 2'-azobis [2-methyl-N-[2-hydroxyethyl propione amide], A metal ion and sodium sulfoxylate, such as 2 and 2'-azobis (isobutyl amide) dihydrate, [ , such as azo compound; or these and iron ion ] The redox initiator by combination with reducing agents, such as formaldehyde, pyrosulfurous acid soda, a sodium hydrogensulfite, L-ascorbic acid, and a Rongalite, etc. is mentioned, and these one sort or two sorts or more can be chosen. The amount of the general initiator used is 0.01 - 20 % of the weight on the basis of the total weight of the monomer which carries out copolymerization.

[0056] Moreover, it is also possible to use allyl compounds, such as specific salt, such as mercaptans, such as t-dodecyl mercaptan and n-dodecyl mercaptan, allyl compound sulfonic acid, meta-allyl compound sulfonic acid, and this, etc. as a molecular weight modifier if needed.

[0057] Furthermore, it is also possible to use a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, magnesium sulfate, potassium sulfate, an aluminum sulfate, sodium acetate, magnesium acetate, potassium acetate, ammonia, triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, etc. as a pH regulator if needed. It is preferably used in that using the metal salt which has cationicity underwater especially, and amines raises the water resisting property of a record sheet, and lightfastness.

[0058] The content of the cationic organic particle in the layer containing the cationic organic particle in the sheet for ink jet record of [content of cationic organic particle] this

invention has 30 - 100 desirable % of the weight, and it is 70 - 100 % of the weight still more preferably 50 to 100% of the weight more preferably. At less than 30 % of the weight, immobilization of an ink color may be insufficient and coloring concentration and a water resisting property may fall.

[0059] In the case of an inorganic particle, in order to maintain the surface reinforcement of an ink jet record sheet, the binder to which particles are made to bind is indispensable, but a binder buries particle interspace spare time, reduces voidage, and makes ink absorptivity get worse. On the other hand, since particles can weld only 1 section of organic particles of this invention unlike an inorganic particle and it can be compatible in particle interspace spare time and surface reinforcement, an organic particle -- getting it blocked, even if the content of the cationic organic particle in the layer containing a cationic organic particle is 100 % of the weight The outstanding ink absorptivity and surface reinforcement are maintainable, and when raising surface reinforcement further, it has the greatly different description from an inorganic particle -- effectiveness is discovered in the amount of low binders. moreover, in obtaining the record sheet which used the organic particle in this invention and gave gloss Since a part of organic particle which exists in a front face deforms and surface smooth nature improves, Since multilayer structure which carries out coating of the gloss grant layer on the ink absorption layer currently generally performed from the former cannot be made to be able to form but \*\* can also be compatible in ink absorptivity and gloss by layer systems fewer than a monolayer or the actual condition, it has the description which was excellent also in the point of a productivity drive.

[0060] [Other additives] The layer containing the cationic organic particle of this invention may be made to contain further, the polymer which has a binder function in order to raise surface reinforcement and gloss. As a polymer which has a binder function, a water-soluble polymer, the water dispersing element of a water-insoluble nature polymer, etc. are mentioned, for example. It states in detail below.

[0061] As a water-soluble polymer, it is a cation system water solubility polymer, for example. Cation-ized polyvinyl alcohol, cation-ized starch, cation-ized polyacrylamide, Cation-ized poly methacrylamide, polyamide poly urea, polyethyleneimine, Allylamine or the copolymer of the salt, an epichlorohydrin-dialkyl amine addition polymer, Diaryl alkylamine or the polymer of the salt, the polymer of diaryl dialkyl ammonium salt, A diaryl amine or its salt, a sulfur dioxide copolymer, a JIRIRU dialkyl ammonium salt-2 sulfur-oxide copolymer, Diaryl dialkyl ammonium salt, a diaryl amine, its salt, or a copolymer with a derivative, The polymer of the 4th class salt of dialkyl aminoethyl (meta) acrylate, a diaryl dialkyl ammonium salt-acrylamide copolymer, an amine-carboxylic-acid copolymer, etc. are mentioned.

[0062] Moreover, polyvinyl-pyrrolidone derivatives, such as a polyvinyl pyrrolidone to which copolymerization of a starch derivative; polyvinyl pyrrolidone or vinyl acetate, such as polyvinyl alcohol which is the Nonion system water solubility polymer or its derivative; oxidization starch, etherification starch, and phosphoric ester-ized starch, was carried out; cellulosic; polyacrylamide or its derivative; poly methacrylamide, such as the derivative carboxymethyl cellulose and a hydroxymethyl cellulose, or the derivative; gelatin of those, casein, etc. are mentioned.

[0063] Furthermore, as a water dispersing element of a water-insoluble nature polymer For example, the acrylate (meta) system polymer (the polymer or copolymer of acrylic

ester and/or methacrylic ester) of cationicity and/or the Nonion nature, a styrene-(meta) acrylate system polymer (with styrene) The copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester, The water dispersing element of an MBR system polymer (methyl methacrylate-butadiene copolymer), an SBR system polymer (styrene-butadiene copolymer), an urethane system polymer, an epoxy system polymer, and an EVA system polymer (ethylene-vinylacetate copolymer) etc. is mentioned. In addition, since it is added in order to give a binder function, the glass transition temperature has 30 degrees C or less desirable [ it is not for a water dispersing element given in here making an opening form like the cationic organic particle of this invention, and ].

[0064] The water dispersing element of the polyvinyl alcohol from the description of excelling especially in xanthochroism-proof, cation-ized polyvinyl alcohol, and an acrylate (meta) system polymer (the polymer or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester) is desirable.

[0065] The amount of the polymer used which has these binder functions has desirable 0 - 20 weight section to a cationic organic particle, and is 0 - 5 weight section preferably [ it is more desirable and ] to 0 - 10 weight section and a pan. When there are many amounts of binders, a binder may bury particle interspace spare time, and ink absorptivity may fall.

[0066] Although it is not necessary to make an inorganic particle not necessarily contain since it excels in ink absorptivity even if the layer which the cationic organic particle of this invention contains does not contain the inorganic particle substantially, it is possible to also make an inorganic particle contain. In that case, specifically as an inorganic particle, precipitated calcium carbonate, whiting, a magnesium carbonate, a kaolin, clay, talc, a calcium sulfate, a barium sulfate, a titanium dioxide, a zinc oxide, zinc hydroxide, zinc sulfide, zinc carbonate, a hydrotalcite, aluminum silicate, the diatom earth, a calcium silicate, a magnesium silicate, synthetic amorphous silica, colloidal silica, an alumina, a colloidal alumina, pseudo-boehmite, an aluminum hydroxide, RITOBON, a zeolite, a magnesium hydroxide, etc. are mentioned. In order to obtain high voidage and to raise ink absorptivity, a silica and an alumina are desirable and 100nm or less of primary particle diameter is a 5-80nm particle especially more preferably.

[0067] the case where the layer which the cationic organic particle of this invention contains is made to contain these inorganic particles -- the cationic organic particle 100 weight section -- receiving -- the inorganic particle 1 - the 300 weight sections -- desirable -- the amount section of 1 - 190 -- more -- desirable -- the 1 - 120 weight section -- it is 1 - 90 weight section still more preferably. If the content of an inorganic particle increases, fading nature and xanthochroism-proof may fall.

[0068] Furthermore, in addition to this, an antistatic-agent, antioxidant, desiccation paper reinforcing agent, humid paper reinforcing agent, and deck-watertight-luminaire-ized agent, antiseptics, an ultraviolet ray absorbent, an optical stabilizing agent, a fluorescent brightener, a color pigment, a coloring color, a penetrating agent, a foaming agent, a release agent, foam suppressor, a defoaming agent, the fluid amelioration agent, the thickener, the pigment agent, the cationic fixing agent, etc. may be included in the layer containing the cationic organic particle of this invention.

[0069] As a desirable example of a configuration of the record sheet in [configuration of record sheet] this invention, the layer which a cationic organic particle contains is used for the layer in connection with acceptance of ink. For example, the multilayer structure



constituted the monolayer structure which prepared only the layer containing the cationic organic particle which is this invention on the base material, and by preparing another layer in the upper layer after preparing an ink acceptance layer on a base material, and preparing the layer containing the cationic organic particle which is this invention in the upper layer or preparing the layer containing the cationic organic particle of this invention is mentioned. On a sheet-like base material, the amount of the layer containing the cationic organic particle of this invention is not usually especially restricted, although it is usually 1-300g/m<sup>2</sup> as basis weight.

[0070] In [sheet base material kind] this invention as a base material The base material used for the record sheet for ink jets from the former For example, a regular paper, art paper, coat paper, a cast-coated paper, resin clothing paper, The paper base material which covered paper base materials, such as an impregnated paper, non-coated paper, and coated paper, both sides, or one side with polyolefines, such as polyethylene which scoured white pigments, such as polyethylene and/or titanium, A plastics base material, a nonwoven fabric, cloth, textiles, a metal film, a metal plate, and the compound base material that stuck these can be used.

[0071] As a plastics base material, plastic sheets, such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, triacetyl cellulose, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyimide, a polycarbonate, cellophane, and poly nylon, a film, etc. are used preferably, for example. These plastics base materials can use suitably a transparent thing, a translucent thing, and an opaque thing properly according to an application.

[0072] Moreover, it is also desirable to use a white plastic film for a base material. The thing which made plastics contain white pigments, such as a small amount of barium sulfate, titanium oxide, and a zinc oxide, as a white plastics base material, and the foamed-plastics base material which prepared many detailed openings and gave opacity and the base material which prepared the layer which has white pigments (titanium oxide, barium sulfate) can be used. Although the configuration of a base material is not limited in this invention, what has a configuration disc-like [ cylindrical / like a drink can /, CD, CD-R, etc. ], in addition complicated else [ , such as the shape of the shape of a film usually used and a sheet and tabular ] can be used as a base material.

[0073] The record sheet of [manufacture approach of record sheet] this invention can be manufactured by applying the coating constituent containing a cationic organic particle to one side or both sides of a sheet-like base material, making them dry this, and forming a layer in them. There is no definition in the method of application of coating liquid, for example, the methods of application of the conventional known, such as an air knife coating machine, a roll coater, a bar coating machine, a blade coating machine, a slide hopper coating machine, a gravure coating machine, a flexo gravure coating machine, a curtain coating machine, an extrusion coating machine, a floating knife coating machine, a comma coating machine, and a die coating machine, can be used, and it dries continuously.

[0074] moreover -- the case where gloss is given -- the art -- especially -- definition -- there is nothing -- for example, a general calender approach -- getting it blocked -- the approach of the conventional known of passing between the rolls to which a pressure and temperature were applied using calender equipments, such as a supercalender and gloss calender, and graduating a coated layer front face can be used.

[0075] Moreover, the cast coating methods, such as the direct method and the solidifying method which are generally performed by manufacture of the cast-coated paper for printing, a rewet system (re-humidity method), and the pre cast method, can also be used preferably. The cast coating method is an approach of carrying out the pressure welding of this layer to the mirror plane roll which set the coated layer on a base material to the damp or wet condition, and heated, imprinting the mirror plane of this roll in this layer, and acquiring gloss, and this layer is dried while it is in contact with this roll.

[0076] A direct method is the approach of carrying out the pressure welding of the coated layer to the mirror plane roll heated by non-dryness, and drying here, and a re-humidity method is the approach of making carry out re-humidity of this layer to the liquid which uses water as a principal component after drying a coated layer, carrying out a pressure welding to the heated mirror plane roll, and drying.

[0077] The pressure at the time of the pressure welding concerning a calender approach or the cast coating method, the temperature of a mirror plane roll, a coating rate, etc. are chosen suitably. As for especially the temperature of a mirror plane roll, it is desirable that it is temperature lower than the temperature which added 10 degrees C to the glass transition temperature of a cationic organic particle. Particle deformation may become it large that the temperature of a mirror plane roll is beyond the temperature that added 10 degrees C to the glass transition temperature of a cationic organic particle, particle interspace spare time may decrease, and ink absorptivity may fall.

[0078]

[Effect of the Invention] According to this invention, the manufacture approach of ink absorptivity, coloring concentration, a water resisting property, lightfastness, xanthochroism-proof, the record sheet for ink jets excellent in surface reinforcement, and this record sheet can be offered.

[0079]

[Example] Although the example of this invention is given and explained below, this invention is not limited to these examples. Moreover, especially the section and % that are shown in an example show weight section and weight %, unless it shows clearly.

[0080] [Example 1]

The <production of cationic organic particle> deionized water 195.9 section and the stearyl trimethylammonium chloride 0.1 section were taught to the reaction container, temperature up was carried out to 70 degrees C under the nitrogen air current, and the 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride 0.6 section was added. Apart from this, the emulsification mixture which made the 4th class salt 2.0 of methyl chloride section of styrene 81.5 section, n-butyl acrylate 13.5 section, 2-hydroxyethyl methacrylate 3.0 section, N, and N-dimethylaminopropylacrylate emulsify using the stearyl trimethylammonium chloride 0.3 section in the deionized water 40 section was made, this emulsification mixture was dropped at the reaction container in 4 hours, and it held at this temperature further after that for 4 hours. The 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride 0.1 section was added continuously, it held at this temperature further for 3 hours, and the polymerization was completed. Consequently, the weighted mean particle diameter of 78nm the emulsion constituent which the cationic organic particle distributed in water is obtained, and according to 30% of nonvolatile matters, pH5, and light-scattering measurement, particle-size-distribution  $D_w/D_n=1.12$ , and JIS K The glass transition temperature for which it asked from the DSC curve based

on 7121 was 75 degrees C.

[0081] Coating of the emulsion constituent which the above-mentioned cationic organic particle distributed in water was carried out to the paper of fine quality of <production of record sheet> basis weight 105 g/m<sup>2</sup>, and it was made to dry it for 100 seconds at 50 degrees C so that a bar coating machine may be used and it may become the amount of coating of 20 g/m<sup>2</sup> by the absolute dry condition. Consequently, the record sheet of an example 1 was obtained.

[0082] It was made to \*\*\*\* while skin temperature carried out the pressure welding of the record sheet obtained in the [example 2] example 1 to the mirror plane roll kept at 75 degrees C by linear pressure 100 kg/cm as a calender approach. Consequently, the record sheet of an example 2 was obtained and gloss was 82.

[0083] [Example 3]

The <production of cationic organic particle> deionized water 195.9 section and the stearyl trimethylammonium chloride 0.1 section were taught to the reaction container, temperature up was carried out to 70 degrees C under the nitrogen air current, and the 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride 2 section was added. Apart from this, the emulsification mixture which made the styrene 85.0 section, the n-butyl acrylate 10.0 section, and the 2-hydroxyethyl methacrylate 5 section emulsify using the stearyl trimethylammonium chloride 0.3 section in the deionized water 40 section was made, this emulsification mixture was dropped at the reaction container in 4 hours, and it held at this temperature further after that for 4 hours. Consequently, the weighted mean particle diameter of 127nm the emulsion constituent which the cationic organic particle distributed in water is obtained, and according to 30% of nonvolatile matters, pH5, and light-scattering measurement, particle-size-distribution  $D_w/D_n=1.14$ , and JIS K The glass transition temperature for which it asked from the DSC curve based on 7121 was 78 degrees C.

[0084] Coating of the emulsion constituent which the above-mentioned cationic organic particle distributed in water was carried out to the paper of fine quality of <production of record sheet> basis weight 105 g/m<sup>2</sup>, and it was made to dry it for 100 seconds at 50 degrees C so that a bar coating machine may be used and it may become the amount of coating of 20 g/m<sup>2</sup> by the absolute dry condition. The record sheet was made to \*\*\*\* as a calender approach continuously furthermore, carrying out a pressure welding to the mirror plane roll with which skin temperature was kept at 75 degrees C by linear pressure 100 kg/cm. Consequently, the record sheet of an example 3 was obtained and gloss was 87.

[0085] [Example 4]

The <production of cationic organic particle> deionized water 195.9 section and the stearyl trimethylammonium chloride 0.1 section were taught to the reaction container, temperature up was carried out to 70 degrees C under the nitrogen air current, and the 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride 0.6 section was added. Apart from this, the emulsification mixture which made the styrene 85.0 section, the n-butyl acrylate 10.0 section, and the 2-hydroxyethyl methacrylate 5 section emulsify using the stearyl trimethylammonium chloride 0.3 section in the deionized water 40 section was made, this emulsification mixture was dropped at the reaction container in 4 hours, and it held at this temperature further after that for 4 hours. Consequently, the weighted mean particle diameter of 88nm the emulsion constituent which the cationic organic particle distributed

in water is obtained, and according to 30% of nonvolatile matters, pH5, and light-scattering measurement, particle-size-distribution  $D_w/D_n=1.04$ , and JIS K The glass transition temperature for which it asked from the DSC curve based on 7121 was 79 degrees C.

[0086] Coating of the emulsion constituent which the above-mentioned cationic organic particle distributed in water was carried out to the paper of fine quality of <production of record sheet> basis weight 105 g/m<sup>2</sup>, and it was made to dry it for 100 seconds at 50 degrees C so that a bar coating machine may be used and it may become the amount of coating of 20 g/m<sup>2</sup> by the absolute dry condition. The record sheet was made to \*\*\*\* as a calender approach continuously furthermore, carrying out a pressure welding to the mirror plane roll with which skin temperature was kept at 75 degrees C by linear pressure 100 kg/cm. Consequently, the record sheet of an example 3 was obtained and gloss was 87.

[0087] [Example 5]

The <production of cationic organic particle> deionized water 195.9 section and the stearyl trimethylammonium chloride 0.1 section were taught to the reaction container, temperature up was carried out to 70 degrees C under the nitrogen air current, and the 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride 0.6 section was added. Apart from this, the emulsification mixture which made the 4th class salt 5.0 of methyl chloride section of styrene 85.0 section, 2-hydroxyethyl methacrylate 10.0 section, N, and N-dimethylaminopropylacrylate emulsify using the stearyl trimethylammonium chloride 0.3 section in the deionized water 40 section was made, this emulsification mixture was dropped at the reaction container in 4 hours, and it held at this temperature further after that for 4 hours. The 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride 0.1 section was added continuously, it held at this temperature further for 3 hours, and the polymerization was completed. Consequently, the weighted mean particle diameter of 102nm the emulsion constituent which the cationic organic particle distributed in water is obtained, and according to 30% of nonvolatile matters, pH5, and light-scattering measurement, particle-size-distribution  $D_w/D_n=1.04$ , and JIS K The glass transition temperature for which it asked from the DSC curve based on 7121 was 102 degrees C.

[0088] The above-mentioned cationic organic particle carried out coating of the emulsion constituent distributed in water so that a bar coating machine might be used for the paper of fine quality of <production of record sheet> basis weight 105 g/m<sup>2</sup> and it might become the amount of coating of 20 g/m<sup>2</sup> by the absolute dry condition. It was made to \*\*\*\* while skin temperature carried out a pressure welding to the mirror plane roll kept at 75 degrees C by \*\*\*\* 00 kg/cm promptly after coating as a cast coating method. Consequently, the record sheet of an example 5 was obtained and gloss was 95.

[0089] [The example 1 of a comparison]

The <production of anionic organic particle> deionized water 250.0 section and the sodium-lauryl-sulfate 0.01 section were taught to the reaction container, temperature up was carried out to 70 degrees C under the nitrogen air current, and the potassium persulfate 2.0 section was added. The mixed monomer of the styrene 2.0 section, the acrylic-acid 0.02 section, and the divinylbenzene 0.01 section is taught, and it is made to react apart from this for 3 hours. After reaction termination, succeedingly, it added over 4 hours continuously and the emulsified liquid of monomer mixing which created the styrene 300 section, the acrylic-acid 3 section, and the divinylbenzene 12.0 section in the

deionized water 200.0 section and the sodium-lauryl-sulfate 1.50 section beforehand in addition to the bottom of stirring was further held at this temperature after that for 4 hours. Consequently, the emulsion which the anionic organic particle distributed in water was obtained. This emulsion 25.5g and 750.0g of deionized water were taught to the reaction container, temperature up was carried out to 70 degrees C under the nitrogen air current, and the ammonium persulfate 2.0 section was added. Apart from this, it added over 4 hours continuously and the emulsified liquid of monomer mixing which created the methyl methacrylate 280.0 section, the acrylic nitril 20.0 section, the acrylic-acid 3.0 section, the acrylamide 2.0 section, and the divinylbenzene 6.0 section in the deionized water 200.0 section and the sodium-lauryl-sulfate 1.50 section beforehand in addition to the bottom of stirring was further held at this temperature after that for 4 hours. Consequently, the emulsion constituent which the anionic organic particle distributed in water was obtained, and it was 25% of nonvolatile matters, pH3, the weighted mean particle diameter of 3110nm by light-scattering measurement, and particle-size-distribution  $D_w/D_n=1.43$ . JIS K Although glass transition temperature was measured from the DSC curve based on 7121, glass transition was not checked at less than 120 degrees C, but glass transition temperature was 120 degrees C or more.

[0090] The anionic organic particle obtained by the <production of record sheet> above used the emulsion constituent distributed in water, and produced the record sheet by the completely same approach as <production of a record sheet> of an example 1. Consequently, the record sheet of the example 1 of a comparison was obtained.

[0091] It was made to \*\*\*\* while skin temperature carried out the pressure welding of the record sheet obtained in the example 1 of the [example 2 of comparison] comparison to the mirror plane roll kept at 75 degrees C by linear pressure 100 kg/cm as a calender approach. Consequently, the record sheet of the example 2 of a comparison was obtained, and gloss was 82.

[0092] [The example 3 of a comparison]

The <production of record sheet> particle silica 100 section and the full saponification polyvinyl alcohol 20 section were added to water, mixed stirring was carried out, and the coating constituent of 15% of solid content was obtained. Coating of this coating constituent was carried out to the paper of fine quality of basis weight 105 g/m<sup>2</sup> so that a bar coating machine might be used and it might become the amount of coating of 20 g/m<sup>2</sup> by the absolute dry condition, and it was made to dry it for 100 seconds at 50 degrees C. Consequently, the record sheet of the example 3 of a comparison was obtained.

[0093] The quality evaluation result of the [assessment approach] record sheet is shown in a table 1. Assessment was performed by the following approaches.

<Measuring method of particle diameter> laser particle-size analysis system Weighted mean particle diameter and particle size distribution ( $D_w/D_n$ ) were measured by LPA-3000 / 3100 (Otsuka electronic incorporated company make).

[0094] The friction test on the front face of a record sheet estimated using the cellophane tape by <measuring method of surface reinforcement> Nichiban. The cellophane tape was stuck more than 1 cm x 1 cm, and the desquamative state of a surface coating layer when tearing off vertically to a test piece was checked visually. The valuation basis is as follows.

O : there is little exfoliation and surface reinforcement is excellent.

**\*\*:** Although exfoliation is seen, it is practical use level.

**x:** Exfoliation is intense and is below practical use level.

[0095] Using the ink jet printer (the Seiko Epson make, PM2000C) of <measuring method of coloring concentration> marketing, solid printing of black ink was performed and the optical reflection density of the solid section was measured with the Macbeth concentration meter (RD-918).

[0096] The PPC form was pushed against the upper part immediately after having carried out solid printing of yellow ink, MAZENDA ink, cyanogen ink, and the black ink in the lengthwise direction, and discharging from a printer using the ink jet printer (the Seiko Epson make, PM2000C) of <measuring method of ink absorptivity> marketing, and viewing estimated the degree by which ink is imprinted to a PPC form. The valuation basis is as follows.

**O :** there is no imprint of ink and excel in ink absorptivity.

**\*\*:** Although there is an imprint of ink slightly, ink absorptivity is practical use level.

**x:** There are many imprints of ink and ink absorptivity is below practical use level.

[0097] Using the ink jet printer (the Seiko Epson make, PM2000C) of <waterproof measuring method> marketing, black ink performed alphabetic printing, it was immersed in the 30-degree C city water for 2 minutes, and this was evaluated. The printing condition after immersion of a blot etc. was judged visually. The valuation basis is as follows.

**O :** there is almost no change of a blot or coloring concentration.

**\*\*:** Although there is lowering of a blot or coloring concentration slightly, it is practical use level.

**x:** There is lowering of a blot or coloring concentration and it is below practical use level.

[0098] Solid printing of Magenta ink was performed using the ink jet printer (the Seiko Epson make, PM2000C) of <light-fast measuring method> marketing. The survival rate of the optical reflection density after the optical exposure to before 100-hour Mitsuteru putting and an optical exposure was made into lightfastness at the printed record sheet using xenon fade meter. Optical reflection density was measured with the Macbeth concentration meter (RD-918).

[0099] 7-hour Mitsuteru putting and the color difference before and after carrying out an optical exposure were measured to the record sheet which is not printed using <measuring method of xanthochroism-proof> carbon arc fade meter. The color difference ( $\Delta E$ ) was computed according to  $L^*a^*b^*$  (method of presentation based on CIE) by  $\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$  based on the result of having carried out color measurement before and behind the optical exposure. It is shown that color degradation has arisen, so that the color difference is large.

[0100] Measurement of <measuring method of gloss> gloss is JIS. It is based on Z8741 and is a deflection glossmeter. The GM-3D mold (Murakami Color Research Laboratory make) was used, and the 75-degree glossiness on the front face of a record sheet was measured.

[0101]

[A table 1]

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
重量平均粒子径 (nm)	78	78	127	88	102	3110	3110	
粒子径分布 (Dw/Dn)	1.12	1.12	1.14	1.04	1.04	1.43	1.43	
インク吸収性	○	○	○	○	○	△	△	△
発色濃度	1.92	2.25	2.12	2.15	2.40	1.21	1.51	1.80
表面強度	○	○	○	○	○	×	×	○
耐水性	○	○	○	○	○	×	×	×
耐光性 (%)	81.8	83.2	88.3	85.7	88.8	53.2	55.2	52.5
耐黄変性	1.3	1.2	1.2	1.1	1.2	1.4	1.4	1.3
光沢	—	82	87	87	95	—	82	—